



UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

ESCUELA DE DOCTORADO DE LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Doctorado en Ingeniería Química, de la Energía y de Procesos

HACIA LA ECONOMÍA CIRCULAR EN LA GESTIÓN DE ÁCIDOS AGOTADOS: RECUPERACIÓN DE METALES EMPLEANDO RESINAS QUELANTES

Towards Circular Economy in the management of spent acids:
metals recovery using chelating resins



Laura Ulloa Guntiñas

Directores de Tesis

Dra. M^a Fresnedo San Román San Emeterio

Dr. Eugenio Bringas Elizalde

Santander, 2020



Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de
Telecomunicación (ETSIIT)
Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular

HACIA LA ECONOMÍA CIRCULAR EN LA GESTIÓN DE ÁCIDOS AGOTADOS: RECUPERACIÓN DE METALES EMPLEANDO RESINAS QUELANTES

**“Towards Circular Economy in the management of spent acids:
metals recovery using chelating resins”**

Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de:
Doctora por la Universidad de Cantabria

Programa Oficial de Doctorado en Ingeniería Química, de la
Energía y de Procesos.

Laura Ulloa Guntiñas

Directores de Tesis:

Dra. M^a Fresno San Román San Emeterio

Dr. Eugenio Bringas Elizalde

Santander, Noviembre 2020

Programa Oficial de Doctorado en Ingeniería Química, de la Energía y de
Procesos (BOE núm 16, de 19 de enero de 2015. RUCT:5601000)

La investigación descrita en esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo en los Grupos de Investigación “Ingeniería de Procesos Sostenibles (IPS)” y “Procesos Avanzados de Separación (PAS)” del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria. El trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España y por el Gobierno de Cantabria a través de los siguientes proyectos de I+D+i:

- CTM2014-58029-R: “Identificación y cuantificación de las variables responsables de la potencial formación de PCDD/FS”.
- CTM2014-57833-R: “Estrategias de recuperación de salmueras”.
- CTQ2015-66078-R: “Aplicaciones avanzadas de separación. Modelado y validación experimental”.
- CTM2017-87740-R: “Aplicación de tecnologías ambientales a matrices líquidas conteniendo contaminantes orgánicos emergentes precursores de la formación de derivados clorados”.
- CTM2017-87850-R: “Tecnologías ambientales sostenibles para el aprovechamiento energético de corrientes residuales”.
- RTC-2017-6035-2: “IMPULRAS: Hacia una mejora tecno-económica de ELOXIRAS®: control y minimización de subproductos”.
- “Diseño de un proceso de separación con agentes quelantes para la recuperación de metales de corrientes residuales” (Cofinanciado a través del programa de Ayudas de SODERCAN (Cantabria) para Proyectos Industriales de I+D+i, convocatoria 2016).

Mi más sincero agradecimiento a dichas instituciones

*“Towards Circular Economy in the management of spent acids: metals
recovery using chelating resins”*

Laura Ulloa Guntiñas

Agradecimientos

A veces nos centramos tanto en alcanzar la meta que perdemos de vista la importancia de disfrutar del camino y, sobre todo, de la compañía. Este trabajo no habría sido posible sin el apoyo de todas las personas que me han acompañado durante estos últimos años y a las cuales me gustaría dedicar unas líneas para expresar mi gratitud hacia ellas.

En primer lugar, quiero agradecer a los directores de esta tesis, la Dra. M^a Fresnedo San Román y el Dr. Eugenio Bringas por su confianza y por haberme dado la oportunidad de realizar esta tesis doctoral bajo su supervisión. Gracias por vuestro esfuerzo, dedicación, paciencia y comprensión a lo largo de estos años, ha sido muy gratificante poder crecer profesionalmente a vuestro lado. Cualquier proceso del nivel de una tesis doctoral está lleno de altos y bajos, así que gracias también por vuestra cercanía y calidad humana, he tenido la gran suerte de saber que siempre podía contar con vosotros. Gracias por haberme guiado tan bien en este camino.

También me gustaría agradecer al resto de profesores y personal técnico y de administración del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, por su ayuda y apoyo a lo largo de estos años. Gracias por hacernos a todos la vida un poco más fácil.

A Marina Martínez y a Adolfo Cobo del Grupo de Ingeniería Fotónica de la Universidad de Cantabria, gracias por vuestra predisposición a colaborar en este trabajo desde el primer momento que os lo propusimos, ha sido muy enriquecedor poder trabajar con vosotros.

A todos los compañeros que me han acompañado en este camino. A Alba, por recordarme que hay que buscar el lado positivo de las cosas, porque siempre lo hay. A Claudia, gracias por todas las cosas que me has enseñado y por estar siempre ahí para escucharme y aconsejarme, no solamente como compañera sino también como amiga. A Sophie, por tu alegría y generosidad, gracias por estar siempre dispuesta a colaborar en lo que sea necesario poniéndole a todo un toque de humor y creatividad. A Cristina, porque eres un ejemplo de esfuerzo, constancia y superación, sin duda conocerte es una de las mejores cosas que esta tesis me ha regalado, gracias por todos los ratos que hemos pasado juntas.

A Jorge y Miguel, mi *familia disfuncional*. Espero que no haya más confinamientos, pero si me dan a elegir volvería a pasarlo con vosotros. Gracias por habérmelo puesto todo tan fácil desde el principio, incluso en el *Age of Empires*.

A Jara, *madre, doctora, esposa y mejor amiga*, gracias por ser siempre la voz de la cordura. A veces necesitamos que alguien nos recuerde que la vida es mucho más fácil de lo que creemos y que todo esfuerzo merece la pena si tienes claro lo que quieres. A Jenny, porque si a la cordura le añades un poco de *azúcar moreno* y locura te sale una mezcla perfecta. Gracias por todas las cosas que me has enseñado a lo largo de estos años y por estar siempre ahí, nunca he dejado de sentirte cerca a pesar del océano que nos separa. Muchas gracias a las dos, porque siempre habéis sido un ejemplo para mí, sois unas luchadoras incansables, valientes y fuertes, es una suerte poder llamaros amigas. Gracias por vuestro apoyo y ayuda en este trabajo.

Anda nos contos ... que seica en Galicia chove moito. A miña amiga Estela non é quen de facer desaparecer as nubes mais é desas persoas que comparten contigo o paraugas, o chuvasqueiro, as botas e o que faga falta para esperar a que escampe, porque chover choverá, pero ó final sempre escampa. Grazas por acompañarme cando *caen chuzos de punta* e tamén cando *fai un sol de carallo*. Espero poder seguir compartindo libros e téis contigo durante, polo menos, outros trinta anos.

A Ana y Santi, *mis primeros amigos*, por estar siempre disponibles para desconectar de todo y arreglar el mundo con *reuniones familiares* que se sabe cuándo empiezan, pero no cuando terminan.

A mi familia, por apoyarme siempre. A mis padres José Manuel y Mayte, por los valores que me habéis inculcado desde pequeña, gracias a vosotros y a vuestro ejemplo he aprendido a no rendirme nunca y a confiar en mí misma. Gracias por estar a mi lado, por vuestros consejos y por respetar siempre mis decisiones. A mis tíos Manolo, Pepe, Chus y Elena, y a mis primos Manuel, Alejandro, Elina, María, Elena y Sofía, gracias por estar siempre pendientes de mí y por cada palabra de ánimo durante esta etapa.

A Eusebio, *porque siempre me lanzas un cable cuando más necesito enchufarme*. Ya lo dice el Doctor Who, "*We're all stories, in the end. Just make it a good one*" y la nuestra, querido compañero, sigue siendo un éxito temporada tras temporada. Gracias por tu apoyo incondicional desde siempre, contigo la vida ríe mejor.

Finalmente, quiero dar las gracias a todas las personas que a lo largo de estos tres últimos años han encontrado un rato para escucharme, animarme y recordarme que todo depende del punto de vista con el que lo mires. Porque cada palabra de ánimo cuenta y más este año, en el que la vida nos recordó la importancia de los abrazos, de las reuniones con amigos y familia, de ser libres ... ¡Gracias!

Laura

Santander, 2020

A Dora, Pepe, Pepa y Manolo, mis abuelos.

A mi tía Nieves.

*"If life seems jolly rotten,
There's something you've forgotten,
And that's to laugh and smile and dance and sing ...
... Always look on the bright side of life!"*

Monty Python

Índice

RESUMEN/SUMMARY	1
1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. Residuos industriales como fuentes secundarias de materias primas	16
1.1.1. Problemática ambiental de los ácidos agotados con alto contenido metálico	20
1.2. Tecnologías para la separación y recuperación de metales pesados	22
1.3. Adsorción e intercambio iónico en la recuperación de metales de ácidos agotados	33
1.3.1. Agentes quelantes de interés en procesos de adsorción	35
<i>Agentes quelantes con el grupo funcional iminodiacetato</i>	40
<i>Agentes quelantes con el grupo funcional bispicolilamina</i>	41
1.4. Objetivos y estructura de la Tesis Doctoral	42
1.5. Bibliografía	46
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	59
2.1. Reactivos químicos	60
2.1.1. Fase acuosa de alimentación	60
2.1.2. Fase sólida	61
2.1.3. Otros reactivos químicos empleados	63
2.2. Sistemas Experimentales	63
2.2.1. Experimentos en discontinuo	63
<i>Experimentos en rotatorio</i>	64
<i>Experimentos en tanque agitado</i>	64
2.2.2. Experimentos en continuo	66
2.3. Procedimiento experimental	67
2.3.1. Operación discontinua: viabilidad y equilibrio	67
<i>Viabilidad</i>	68
<i>Equilibrio de adsorción</i>	69
<i>Desorción</i>	70

2.3.2. Operación discontinua en tanque agitado	73
<i>Cinética de adsorción</i>	73
<i>Cinética de desorción</i>	73
2.3.3. Operación continua en lecho fijo	74
2.4. Técnicas analíticas y software de tratamiento de datos	75
2.4.1. Espectrómetro de emisión atómica de plasma por microondas	75
2.4.2. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)	76
2.4.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	78
2.4.4. Software Aspen Custom Modeler: Simulación de procesos y estimación paramétrica	78
2.5. Bibliografía	81
3. ANÁLISIS DE LA ETAPA DE ADSORCIÓN SELECTIVA DE NÍQUEL Y COBRE EMPLEANDO RESINAS QUELANTES	85
3.1. Definición del sistema de separación	85
3.2. Comparativa de los agentes quelantes Purolite® S930Plus y Puromet™ MTS9600	91
3.2.1. Viabilidad de las resinas quelantes Purolite® S930Plus y Puromet™ MTS9600	91
3.2.2. Protonación de la resina Purolite® S930Plus	98
3.3. Análisis de la etapa de adsorción con la resina Puromet™ MTS9600	100
3.3.1. Modelos de isothermas de adsorción	100
<i>Isoterma de Langmuir</i>	114
<i>Isoterma de Freundlich</i>	114
3.3.2. Descripción experimental y teórica del equilibrio de adsorción $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600	116
<i>Ajustes de los datos experimentales a modelos de isothermas</i>	122
3.3.3. Modelos cinéticos de adsorción	129
3.3.4. Descripción experimental y teórica de la cinética de adsorción del sistema $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600	140

<i>Influencia del medio: disoluciones sintéticas versus disoluciones reales</i>	141
<i>Influencia de la relación sólido-líquido</i>	143
<i>Influencia del pH de trabajo</i>	150
<i>Ajuste de los datos experimentales a modelos cinéticos</i>	158
<i>Análisis de la contribución de la difusión externa</i>	165
<i>Análisis de la contribución de la difusión interna</i>	167
3.4. Bibliografía	171
4. REGENERACIÓN DE RESINAS QUELANTES Y RECUPERACIÓN SELECTIVA DE NÍQUEL Y COBRE	185
4.1. Definición del sistema de regeneración/recuperación	185
4.2. Evaluación de la eficacia de la etapa de desorción de la resina quelante Puromet™ MTS9600	195
4.2.1. Regeneración de la resina quelante Puromet™ MTS9600: etapas ácido (H_2SO_4)+base (NH_4OH)	195
<i>1ª etapa de regeneración (H_2SO_4)</i>	196
<i>2ª etapa de regeneración (NH_4OH)</i>	201
4.2.2. Regeneración de la resina quelante Puromet™ MTS9600: etapas base (NH_4OH)+ácido (H_2SO_4)	207
4.2.3. Cinéticas de desorción de níquel y cobre	210
4.2.4. Análisis de la recuperación selectiva de níquel y cobre	213
4.3. Evaluación de la estabilidad de la resina en ciclos consecutivos de adsorción/desorción	221
4.4. Bibliografía	228
5. ESTUDIO DE LAS ETAPAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN EN LECHO FIJO	239
5.1. Aproximación al modelado de procesos de adsorción con resinas quelantes en lecho fijo	239
<i>Modelos de transferencia de materia</i>	240
<i>Modelos de reacción química</i>	248
<i>Estado del arte del modelado de procesos de adsorción con resinas quelantes en lecho fijo</i>	249

5.2. Evaluación experimental de un proceso adsorción/desorción en lecho fijo para la separación y recuperación de níquel y cobre	252
5.3. Modelado y validación experimental de la etapa de adsorción de níquel y cobre en lecho fijo	263
5.3.1. Descripción del modelo matemático en lecho fijo	263
5.3.2. Modelado matemático de la separación selectiva en el sistema Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo	266
5.3.3. Modelado matemático de la separación selectiva en el sistema Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo	277
5.4. Economía circular en el tratamiento de ácidos agotados mediante resinas quelantes para la recuperación selectiva de níquel y cobre	285
5.5. Bibliografía	289
6. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	301
6.1. Conclusiones	301
6.2. Trabajo futuro	311
7. ANEXOS	315

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	De izquierda a derecha, esquemas conceptuales de la economía línea, economía del reciclaje y Economía Circular (Ourgoodbrands,2020).	12
Figura 1.2	Distribución porcentual de las posibilidades de gestión de los residuos metálicos (Adaptada de Ciacci et al, 2015).	14
Figura 1.3	Gestión de ácidos agotados.	23
Figura 2.1	(a) Grupo funcional bispicolilamina y (b) grupo funcional iminodiacetato.	62
Figura 2.2	Sistema experimental agitador rotatorio con tubos falcon.	64
Figura 2.3	Sistema experimental en tanque agitado.	65
Figura 2.4	Sistema experimental en lecho fijo.	66
Figura 2.5	Etapas del proceso de desorción o regeneración de la resina quelante Puomet™.	71
Figura 2.6	Espectrómetro de emisión atómica de plasma por microondas comercializado por Agilent modelo 4100 MP-AES.	76
Figura 2.7	Montaje completo del sistema LIBS.	77
Figura 2.8	Láser Nd-YAG (Lotis LS-2131M-10-FF) y espectrómetro de ocho canales Avantes ULS2048-USB2-RM.	77
Figura 2.9	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) comercializado por Agilent Technologies.	78
Figura 2.10	Interfaz del simulador comercial Aspen Custom Modeler (ACM) desarrollado por Aspen Technologies.	80
Figura 2.11	Interfaz de la opción de estimación paramétrica del simulador comercial Aspen Custom Modeler (ACM) desarrollado por Aspen Technologies.	81
Figura 3.1	Formación del complejo resina quelante iminodiacetato R-IDA-ión metálico níquel o cobre (M^{+2}).	92
Figura 3.2	Formación del complejo resina quelante bispicolilamina R-N(BPA)-ión metálico níquel o cobre (M^{+2}).	95
Figura 3.3	Porcentajes de eliminación de níquel, cobre y hierro con las resinas Puomet™ MTS9600 y Purolite® S930Plus ($pH_{inicial}=2,0$ tiempo=4 h).	96

Figura 3.4	Proceso de hidrólisis de la resina quelante iminodiacetato en medio acuoso y en medio ácido.	97
Figura 3.5	Porcentajes de eliminación de níquel, cobre y hierro con las resinas Puromet™ MTS9600 y Purolite® S930Plus protonada ($\text{pH}_{\text{constante}} = 2,0$ tiempo=3 h).	99
Figura 3.6	Clasificación de las isothermas de adsorción (Giles et al., 1960 y 1974).	102
Figura 3.7	Isotermas de adsorción del sistema Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600 de disoluciones sintéticas y reales ($T=298\text{ K}$; $\text{pH}_{\text{inicial}}=2,0$).	118
Figura 3.8	Isotermas de adsorción del sistema Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600 de disoluciones sintéticas y reales ($T=298\text{ K}$; $\text{pH}_{\text{inicial}}=2,0$).	118
Figura 3.9	Imagen de los experimentos de equilibrio durante su proceso de agitación en rotatorio.	121
Figura 3.10	Etapas de difusión durante un proceso de adsorción.	130
Figura 3.11	Significado físico de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden (Adaptada de Wang y Guo, 2020).	140
Figura 3.12	Evolución con el tiempo de la concentración de níquel adimensional de disoluciones bicomponentes sintéticas y de aguas reales ($\text{pH}_{\text{constante}}=2,0$).	142
Figura 3.13	Evolución con el tiempo de la concentración de cobre adimensional de disoluciones bicomponentes sintéticas y de aguas reales ($\text{pH}_{\text{constante}} = 2,0$).	142
Figura 3.14	Evolución con el tiempo de la concentración adimensional de níquel a diferentes valores de la relación S/L ($T=298\text{ K}$; $\text{pH}_{\text{constante}} = 2,0$).	145
Figura 3.15	Evolución con el tiempo de la concentración adimensional de cobre a diferentes valores de la relación S/L ($T=298\text{ K}$; $\text{pH}_{\text{constante}}=2,0$).	145
Figura 3.16	Evolución con el tiempo de la concentración adimensional de hierro a diferentes valores de la relación S/L ($T=298\text{ K}$; $\text{pH}_{\text{constante}}=2,0$).	146
Figura 3.17	Mecanismo de adsorción de níquel con la resina quelante Puromet™ MTS9600 y control de pH.	148
Figura 3.18	Evolución con el tiempo de la concentración de níquel adimensional a diferentes valores de pH de los ácidos agotados ($T=298\text{ K}$; $S/L=4/10$).	151

Figura 3.19	Evolución con el tiempo de la concentración de cobre adimensional a diferentes valores de pH de los ácidos agotados (T=298 K; S/L=4/10).	152
Figura 3.20	Espectro (ATR-FTIR) de la resina Puromet™ MTS9600 sin utilizar y utilizada después de un experimento a pH constante 2,0.	155
Figura 3.21	Evolución con el tiempo de la concentración de hierro adimensional a diferentes valores de pH ácidos agotados (T=298 K; S/L=4/10).	157
Figura 3.22	Representación de la ecuación de W&M empleando los datos experimentales del estudio de la influencia S/L del proceso de adsorción Ni ⁺² /Puromet™ MTS9600.	168
Figura 3.23	Representación de la ecuación de W&M empleando los datos experimentales del estudio del pH del proceso de adsorción Ni ⁺² /Puromet™ MTS9600.	168
Figura 3.24	Representación de la ecuación de W&M empleando los datos experimentales del estudio del pH del proceso de adsorción Cu ⁺² /Puromet™ MTS9600.	169
Figura 3.25	Representación de la ecuación de W&M empleando los datos experimentales del estudio del pH del proceso de adsorción Cu ⁺² /Puromet™ MTS9600.	169
Figura 4.1	Metodología experimental propuesta para la regeneración y reutilización de la resina Puromet™ MTS9600.	194
Figura 4.2	Porcentajes de desorción de níquel y cobre obtenidos al regenerar la resina cargada con H ₂ SO ₄ 1,0 M y diferentes relaciones S/L (Figura 4.1, 1ª etapa).	197
Figura 4.3	Porcentajes de desorción de níquel y cobre obtenidos al regenerar la resina cargada con H ₂ SO ₄ 2,0 M y diferentes relaciones S/L (Figura 4.1, 1ª etapa).	198
Figura 4.4	Porcentajes de desorción de níquel y cobre obtenidos al regenerar la resina cargada con H ₂ SO ₄ 4,0 M y diferentes relaciones S/L (Figura 4.1, 1ª etapa).	198
Figura 4.5	Mecanismo de elución de níquel y cobre, adsorbidos por la resina quelante bispicolilamina en contacto con ácido sulfúrico (protones).	201

Figura 4.6	Porcentajes de desorción de níquel y cobre obtenidos al regenerar la resina con NH_4OH 1,0 M y diferentes relaciones S/L (Figura 4.1, 2ª etapa). Resinas previamente tratadas con H_2SO_4 2,0 M Figura 4.2 (1ª etapa).	202
Figura 4.7	Porcentajes de desorción de níquel y cobre obtenidos al tratar la resina con NH_4OH 2,0 M y diferentes relaciones S/L (Figura 4.1, 2ª etapa). Resinas previamente tratadas con H_2SO_4 2,0 M Figura 4.2 (1ª etapa).	202
Figura 4.8	Porcentajes de desorción de níquel y cobre obtenidos al tratar la resina con NH_4OH 4,0 M y diferentes relaciones S/L (Figura 4.1, 2ª etapa). Resinas previamente tratadas con H_2SO_4 2,0 M Figura 4.2 (1ª etapa).	203
Figura 4.9	Mecanismo de elución de cobre de la resina quelante con grupos bispicolilamina en contacto con hidróxido de amonio.	205
Figura 4.10	Evolución con el tiempo de la masa de níquel acumulada cuando se trata la resina previamente cargada mediante contacto con el ácido agotado con H_2SO_4 2,0 M.	211
Figura 4.11	Evolución con el tiempo de la masa de níquel acumulada cuando se trata la resina, previamente cargada mediante contacto con el ácido agotado, con H_2SO_4 2,0 M.	211
Figura 4.12	Aspecto de las disoluciones regenerantes correspondientes a los lavados con NH_4OH 2,0 M para recuperar cobre.	212
Figura 4.13	Evolución con el tiempo de la masa de cobre acumulada cuando se trata la resina, previamente cargada mediante contacto con el ácido agotado, con NH_4OH 2,0 M.	212
Figura 4.14	Concentraciones de níquel y cobre en las disoluciones de regeneración formuladas con diferentes concentraciones de H_2SO_4 (1,0, 2,0 y 4,0 M) y diferentes relaciones S/L.	215
Figura 4.15	Concentraciones de níquel y cobre en las disoluciones de regeneración formuladas con diferentes concentraciones de H_2SO_4 (1,0 2,0 y 4,0 M) y diferentes relaciones S/L.	215

Figura 4.16	Fracciones molares de níquel y cobre en las disoluciones de regeneración formuladas con diferentes concentraciones de NH_4OH (1,0, 2,0 y 4,0 M) y diferentes relaciones S/L	218
Figura 4.17	Concentraciones de níquel y cobre en las disoluciones de regeneración formuladas con diferentes concentraciones de NH_4OH (1,0 2,0 y 4,0 M) y diferentes relaciones S/L.	218
Figura 4.18	Porcentajes de eliminación de níquel y cobre de los ácidos agotados en los diferentes ciclos de adsorción.	222
Figura 4.19	Fracciones molares de níquel (barras verdes) y cobre (barras azules) en las disoluciones de regeneración formuladas con H_2SO_4 2,0 M (barras sin recuadrar) y con NH_4OH 2,0 M (barras recuadradas).	225
Figura 4.20	Fotografías con microscopio óptico de la resina nueva (a), cargada (b) y regenerada (c).	227
Figura 4.21	Espectro del cobre obtenido con LIBS para muestras de resina Puromet™ MTS9600 para resina nueva, cargada, regenerada 1 ciclo y regenerada 10 ciclos.	227
Figura 4.22	Espectro del níquel obtenido con LIBS para muestras de resina Puromet™ MTS9600 para resina nueva, cargada, regenerada 1 ciclo y regenerada 10 ciclos.	228
Figura 5.1	Perfil de concentración en el modelo de a) difusión en la película externa, b) difusión superficial homogénea (HSDM), c) difusión en el poro (DPM), d) difusión intrapartícula, (LDF).	247
Figura 5.2	Diseño conceptual del proceso de separación-recuperación de níquel y cobre en columna de lecho fijo empleando la resina quelante Puromet™ MTS9600.	253
Figura 5.3	Metodología experimental empleada en la obtención de las curvas de ruptura de níquel y cobre de ácidos agotados con la resina quelante Puromet™ MTS9600.	255
Figura 5.4	Curvas de ruptura adimensional para el cobre obtenidas en la columna 1 para los experimentos EXP1 y EXP2.	257

Figura 5.5	Curvas de ruptura adimensionales para el níquel obtenidas en la columna 1 para los experimentos EXP1 y EXP 2.	257
Figura 5.6	Curvas de ruptura adimensionales para el hierro obtenidas en la columna 1 para los experimentos EXP1 y EXP2.	258
Figura 5.7	Curvas de ruptura adimensionales para el níquel obtenidas en la columna 2 para los experimentos EXP1 y EXP2.	259
Figura 5.8	Curvas de ruptura adimensionales para el hierro obtenidas en la columna 2 para los experimentos EXP1 y EXP2.	260
Figura 5.9	Curvas de regeneración cobre y níquel obtenidas tras la regeneración de la columna 1 con NH_4OH 2,0 M.	261
Figura 5.10	Curvas de regeneración de níquel y cobre obtenidas tras la regeneración de la columna 2 con H_2SO_4 2,0 M	262
Figura 5.11	Balance de materia a un elemento diferencial de volumen, dV , de un lecho fijo.	264
Figura 5.12	Etapas del modelo matemático del sistema Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600.	268
Figura 5.13	Curva de ruptura experimental y simulada del sistema Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo para el experimento EXP1.	274
Figura 5.14	Curva de ruptura experimental y simulada del sistema Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo para el experimento EXP2.	275
Figura 5.15	Gráficos de paridad del sistema Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo para los experimentos EXP1 y-EXP2 asumiendo un error del $\pm 15\%$.	277
Figura 5.16	Etapas del modelo matemático del sistema Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600.	279
Figura 5.17	Curva de ruptura experimental y simulada del sistema Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo para el experimento EXP1.	283
Figura 5.18	Curva de ruptura experimental y simulada del sistema Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo para el experimento EXP2.	284
Figura 5.19	Gráficos de paridad del sistema Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fujo para los experimentos EXP1 y EXP2 asumiendo un error del $\pm 15\%$.	285

Figura 5.20	Hacia la economía circular en la gestión de ácidos agotados: recuperación de metales empleando resinas quelantes.	288
--------------------	---	-----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Precio y volumen de producción de metales. (Herrero et al., 2017).	15
Tabla 1.2	Composición habitual de diferentes efluentes metálicos industriales.	19
Tabla 1.3	Estándares de descarga de aguas residuales de la industria de decapado (Agrawal et al., 2009).	21
Tabla 1.4	Tecnologías para el tratamiento de efluentes industriales con contenido cometálico (Kurniawan et al., 2006; Barakat et al., 2011).	26
Tabla 1.5	Grupos funcionales de resinas quelantes más destacados.	36
Tabla 2.1	Características físico-químicas de los ácidos agotados.	61
Tabla 2.2	Características físicas y químicas de la resina quelante Puromet™ MTS9600.	62
Tabla 2.3	Características físicas y químicas de la resina quelate Purolite® S930Plus.	63
Tabla 3.1	Modelos de isotermas de equilibrio.	106
Tabla 3.2	Condiciones experimentales de los experimentos de equilibrio.	117
Tabla 3.3	Parámetros de equilibrio del sistema $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600 tras el ajuste a las isotermas de Langmuir y Freundlich.	123
Tabla 3.4	Parámetros de equilibrio encontrados en la bibliografía para sistemas $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}/\text{Bisphicolilamina}$ tras el ajuste a las isotermas de Langmuir y Freundlich.	124
Tabla 3.5	Condiciones de trabajo de los experimentos cinéticos de adsorción relativos.	141
Tabla 3.6	Condiciones de trabajo de los experimentos cinéticos de adsorción relativos al estudio de la influencia de la relación S/L.	144
Tabla 3.7	Comparación de la concentración de níquel en el sólido experimental y la concentración de níquel en el sólido predicha a través de la isoterma de Freundlich.	147
Tabla 3.8	Condiciones de trabajo de los experimentos cinéticos de adsorción relativos al estudio de la influencia del pH de trabajo.	150

Tabla 3.9	Parámetros cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden obtenidos de los experimentos cinéticos del estudio de la influencia de la relación S/L y del pH de operación.	160
Tabla 3.10	Parámetros cinéticos de sistemas $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}$ /Bispicolilamina tras el ajuste a modelos de pseudo primer y pseudo segundo, recogidos en la bibliografía.	162
Tabla 3.11	Parámetros de ajuste y coeficiente de correlación obtenidos al aplicar el modelo de difusión externa de Boyd's a los experimentos S/L y pH de níquel y cobre con la resina Puromet™ MTS9600.	166
Tabla 4.1	Clasificación general de los métodos de regeneración de adsorbentes.	187
Tabla 4.2	Condiciones experimentales empleadas en el análisis de la eficacia de la regeneración de la resina Puromet™ MTS9600.	197
Tabla 4.3	Porcentajes de desorción de cobre tras las etapas de regeneración. 1ª etapa de regeneración (H_2SO_4) y 2ª etapa de regeneración (NH_4OH).	204
Tabla 4.4	Porcentajes totales de desorción de níquel y cobre obtenidos mediante regeneración con ácido sulfúrico e hidróxido amónico empleando ambas configuraciones de proceso: i) ácido + base y ii) base + ácido.	208
Tabla 4.5	Fracciones molares de níquel y cobre en las disoluciones de ácido sulfúrico e hidróxido amónico empleando ambas configuraciones de proceso: i) ácido + base y ii) base + ácido.	221
Tabla 5.1	Condiciones experimentales empleadas para la determinación de las curvas de ruptura de níquel y cobre en columna de lecho fijo.	256
Tabla 5.2	Modelo matemático empleado para describir el sistema Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo: ecuaciones, variables y parámetros.	272
Tabla 5.3	Parámetros empleados en el modelo matemático del sistema Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo.	273
Tabla 5.4	Modelado matemático empleado para describir el sistema Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo: ecuaciones, parámetros e incógnitas.	281
Tabla 5.5	Parámetros empleados en el modelado matemático del sistema Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo.	282

Tabla 6.1	Parámetros de los ajustes de los modelos de las isotermas de Freundlich (Ni^{+2}) y Langmuir (Cu^{+2}).	303
Tabla 6.2	Porcentajes de eliminación de níquel y cobre obtenidos en los experimentos cinéticos de adsorción del sistema $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600 para cada una de las condiciones experimentales estudiadas.	305
Tabla 6.3	Parámetros cinéticos de pseudo primer y segundo orden obtenidos de los experimentos cinéticos de adsorción del sistema $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600.	306

Resumen

El modelo económico lineal consistente en “coger – usar – tirar” ha alcanzado sus límites físicos debido principalmente al aumento de la demanda de materias primas y a la alta generación de residuos que lleva asociada. Ante este escenario, y con el objetivo de desarrollar procesos más sostenibles, la Unión Europea ha propuesto un modelo de Economía Circular donde el valor económico tanto de los productos, como de los materiales y recursos necesarios para su fabricación se mantiene durante todo el tiempo que sea posible y se minimiza la generación de residuos gracias al desarrollo de las estrategias de reducción y reciclaje. Los residuos industriales, especialmente aquellos con alto contenido metálico, son susceptibles de ser gestionados desde el punto de vista de la Economía Circular, convirtiéndose así en fuentes secundarias de materias primas. En esta Tesis Doctoral se ha seleccionado un efluente industrial ácido con alto contenido metálico suministrado por un gestor de residuos autorizado y con una acidez de pH 0,8 y un contenido de hierro, níquel y cobre, de aproximadamente $20,0 \text{ g L}^{-1}$, $9,0 \text{ g L}^{-1}$ y $3,0 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente. Tanto su elevada acidez como su contenido metálico, muy superior a los límites de vertido establecidos por la legislación vigente, hacen que este efluente sea catalogado como residuo peligroso. La gestión de este tipo de efluentes ácidos con alto contenido metálico se lleva a cabo normalmente mediante tratamientos convencionales como son la

precipitación química y la coagulación-floculación. Estos tratamientos presentan ciertas limitaciones tales como la falta de selectividad o bajos niveles de eficiencia para alcanzar los límites legales de vertido, generación de residuos, etc; por lo tanto, resulta necesario desarrollar nuevas tecnologías para superar las limitaciones mencionadas anteriormente con la idea de recuperar los metales valorizables para su posterior uso.

El objetivo global de este trabajo es desarrollar una metodología eficaz basada en la aplicación de la tecnología de adsorción mediante el uso de resinas quelantes, para mejorar el perfil ambiental del residuo objeto de estudio mediante la disminución de su contenido metálico y permitiendo al mismo tiempo, la recuperación selectiva de níquel y cobre para su posterior reutilización, tal y como promueve la Economía Circular.

Las resinas quelantes son un tipo de resinas de intercambio iónico poliméricas cuyos grupos funcionales característicos son capaces de formar complejos estables con iones metálicos debido a sus funciones triples de intercambio iónico, formación de quelatos y adsorción física. En esta Tesis Doctoral se han comparado dos resinas quelantes comerciales, la resina Purolite® S930Plus, funcionalizada con el grupo iminodiacetato, y la resina Puromet™ MTS9600 funcionalizada en este caso con el grupo bispicolilamina. Una vez seleccionada la resina quelante más adecuada para cumplir con el objetivo definido, se ha estudiado detalladamente tanto el proceso de adsorción como el proceso de desorción. En el proceso de adsorción se estudió en primer lugar el equilibrio, ajustando los resultados experimentales a los modelos de isotermas de Freundlich y Langmuir. Una vez estudiado el equilibrio se realizaron experimentos cinéticos utilizando diferentes configuraciones experimentales y evaluando las diferentes variables que influyen en el proceso tales como, la relación sólido - líquido ($1/10 - 4/10$) y el pH de trabajo ($0,8 - 3,0$). Los resultados obtenidos se ajustaron a los modelos cinéticos

teóricos de pseudo primer y pseudo segundo orden, utilizados habitualmente en la bibliografía, para poder describir correctamente la etapa de adsorción. En la etapa de desorción se estudiaron diferentes tipos de disoluciones regenerantes (H_2SO_4 y NH_4OH), su concentración (1,0 – 4,0 M) y la relación sólido-líquido entre la disolución regenerante y la resina cargada (1/10 – 1/1). Una vez definidas las condiciones experimentales que mejor se acercan al objetivo de esta Tesis Doctoral, se realizó un estudio con el tiempo del rendimiento de la resina a lo largo de 10 ciclos de adsorción-desorción. Finalmente, y también con las mejores condiciones experimentales encontradas, se propone un sistema de dos columnas en serie para llevar a cabo tanto la etapa de adsorción como la etapa de desorción por separado de cada uno de los metales. Mediante el planteamiento de dos modelos matemáticos, uno para el sistema $\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ y otro para el sistema $\text{Ni}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600, basados en la difusión en el sólido y la reacción química, respectivamente, se validaron los resultados experimentales estimando los parámetros coeficiente de difusión en la superficie del sólido, D_s en el caso del cobre y las constantes directas e indirectas de la reacción química, k_d y k_i , en el caso del níquel.

Summary

The linear economic model consisting on “take – make – dispose” has reached its physical limits, mainly due to the increased demand of raw materials and the waste generation. To develop more sustainable processes, the European Union has proposed the Circular Economy model where the economic value of products, materials, and resources, is maintained in time as long as possible while waste generation is minimized following new reduction and recycling strategies.

Industrial wastes, especially those with high metal content, can be managed under the principles of Circular Economy, becoming secondary sources for raw materials. In this PhD Thesis, spent acids supplied by a local waste management company were selected as example of a secondary source for metal recovery. The metallic content of the effluent was mainly iron, nickel, and copper, with average concentrations of $20,0 \text{ g L}^{-1}$, $9,0 \text{ g L}^{-1}$ y $3,0 \text{ g L}^{-1}$, respectively at $\text{pH}=0,8$. Both high acidity and metallic content (much higher than the discharge limits established by current legislation) make this effluent to be classified as a hazardous waste. Spent acids solutions are usually managed by conventional treatments such as chemical precipitation and coagulation-flocculation. However, the aforementioned treatments have certain limitations such as the lack of selectivity, low efficiency levels to reach the discharge limits, generation of wastes, etc; therefore, it seems necessary to develop new technologies to overcome those limitations with the aim of recovering the potentially valuable metals for further valorization.

The main objective of this work is to develop an effective methodology based on the application of adsorption technology using chelating resins, in order to minimize the hazardous properties of the waste by reducing its metallic content and to facilitate the selective recovery of nickel and copper for reuse, according to Circular Economy principles.

Chelating resins are polymeric ion exchange resins with functional groups able to form stable complexes with metal ions due to their triple functions as ion exchangers, chelating agents and adsorbents. In this PhD Thesis two commercial chelating resins functionalized with iminodiacetate (Purolite® S930Plus) and bispicolylamine groups (Puromet™ MTS9600), functionalized where selected.

After selecting the most suitable chelating agent to fulfill with the separation objectives, adsorption and desorption stages were studied. Adsorption equilibrium was first studied, and the obtained experimental data were fitted to the Langmuir and Freundlich isotherm models. Once the equilibrium was studied and defined, kinetic experiments were carried out using different experimental configurations and evaluating the influence of the solid-liquid ratio (1/10 – 4/10) and the working pH (0.8 – 3,0). The experimental results were fitted to empirical pseudo first and pseudo second order kinetic models.

In the desorption stage, the influence of different regeneration solutions (H_2SO_4 y NH_4OH), their concentration (1.0 – 4.0 M) and the solid/liquid ratio between the regeneration solution and the loaded resin (1/10 – 1/1), were studied. Then, the long-performance of the process was carried out by repeating 10 cycles of adsorption-desorption stages.

Finally, with the best experimental conditions found working in batch mode, an experimental setup consisting of two in series columns is proposed in order to carry out the independent adsorption and desorption of each metal.

The mathematical modeling of the fixed beds was performed for the Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600 and Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600 systems and its validation with experimental results allows the estimation of the model parameters namely the diffusion coefficient on the solid surface (D_s) for copper and the direct and indirect reaction constants (k_d and k_i) for nickel.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN



“La ciencia y la vida cotidiana no pueden
y no deben separarse.”

Rosalind Franklin, Química y Cristalógrafa de Rayos X

Capítulo 1

La industria y el comercio desempeñan un papel fundamental en el desarrollo de cualquier país. Es probable que el siglo XX sea recordado históricamente como uno de los siglos con mayor desarrollo a nivel social, industrial y económico. El desarrollo industrial supone una fuerte reactivación socioeconómica y mejoras en la calidad de vida de la población, aunque no suele tener en cuenta en su justa medida los posibles impactos ambientales, cuyas consecuencias sobre la salud y el entorno resultan a veces muy evidentes. En los últimos cien años, debido principalmente al gran aumento de la población, el consumo mundial per cápita de materias primas se ha duplicado, mientras que el consumo de energía se ha triplicado. Es decir, cada individuo consume aproximadamente el triple de energía y el doble de materias primas que sus antepasados de 1900. Y no solo eso, sino que ahora la Tierra tiene más de 7.200 millones de consumidores, frente a los 1.600 que había a principios del siglo pasado.

Durante la última década el modelo económico lineal de producción y consumo consistente en “coger – fabricar – tirar” ha alcanzado sus límites físicos debido al agotamiento de las fuentes primarias de materias primas y al gran volumen de residuos generados (Prieto *et al.*, 2017; Cerdá y Khalilova 2016). Ante este escenario, la Unión Europea ha propuesto como alternativa el modelo de Economía Circular cuya definición más conocida es la de la Fundación Ellen MacArthur (Ellen MacArthur Foundation, 2019) “un modelo

de economía industrial reparadora y regenerativa, que pretende conseguir que los productos, componentes y recursos en general mantengan su utilidad y valor en todo momento”. En la Figura 1.1 se presentan los esquemas conceptuales del modelo de Economía Lineal, del modelo de Economía del Reciclaje (transición entre lineal y circular) y del modelo de Economía Circular. Los principios en los que se basa este modelo son preservar y aumentar el capital natural, optimizar el rendimiento de los recursos, circulando siempre productos, componentes y materias primas en sus niveles más altos de utilidad y promover la efectividad del sistema, desarrollando patentes y proyectando eliminar las externalidades negativas. El modelo de Economía Circular se apoya en el principio de las 3 Rs (reducir, reutilizar, reciclar) aplicable a todo el ciclo de vida de los productos y en las estrategias de diseño sostenible (Prieto *et al.*, 2017).

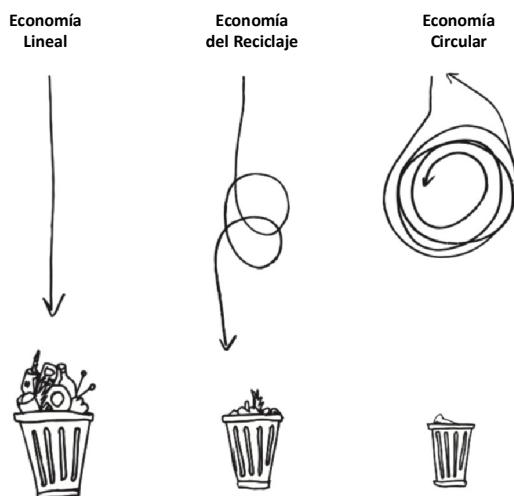


Figura 1.1. De izquierda a derecha, esquemas conceptuales de la economía línea, economía del reciclaje y Economía Circular (Ourgoodbrands, 2020).

La Economía Circular comienza desde el principio de la vida de un producto prestando atención a las repercusiones medioambientales y sociales de los procesos de diseño y producción, ya que ambas fases tienen impacto sobre la obtención y utilización de los recursos, así como en la generación de residuos a lo largo de la vida útil de un producto. La gestión de residuos desempeña un papel crucial en el modelo de Economía Circular, de hecho la Directiva Europea de residuos 2008/98/ES tiene como objetivos simplificar el marco legal existente y reducir el uso de recursos naturales a partir de mejorar la gestión de las materias primas secundarias (o materias primas procedentes de fuentes secundarias), incluyendo un nuevo estatus para los residuos, el conocido como “*end of waste*” que aporta diferentes condiciones con el objetivo de clarificar cuando un residuo dejará de ser considerado como tal y pasará a ser la materia prima de algún otro proceso (López-Delgado y Tayibi, 2012).

En la actualidad, dentro de la Unión Europea, las materias primas procedentes de fuentes secundarias todavía representan una pequeña proporción en cuanto a su uso se refiere (Comisión Europea, 2015). Una fuente potencial de materias primas secundarias son los residuos industriales, especialmente aquellos que tienen alto contenido metálico. Los residuos metálicos presentan características que deberían permitir su reciclado de manera infinita. Ciacci et al (Ciacci *et al.*, 2015) desarrollaron un estudio de la gestión actual de los residuos generados de 56 metales, teniendo en cuenta las pérdidas derivadas del uso y diseño de productos con estos metales, la capacidad de reciclar cada metal teniendo en cuenta las tecnologías de reciclaje disponibles y el porcentaje no reciclable actualmente. Los resultados de esta clasificación están resumidos en la Figura 1.2.

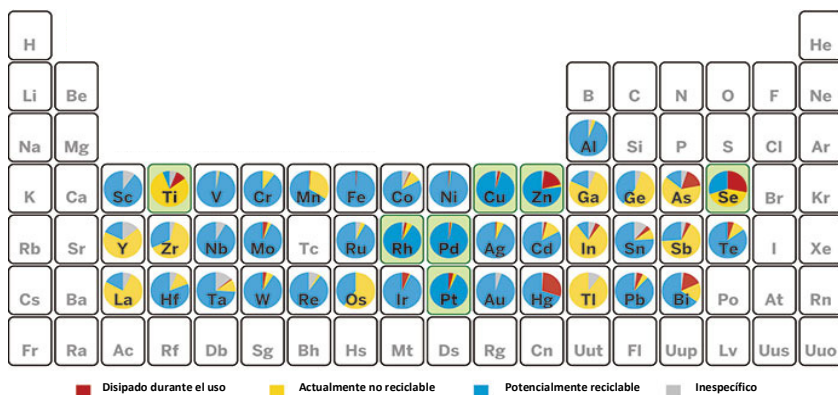


Figura 1.2. Distribución porcentual de las posibilidades de gestión de los residuos metálicos (Adaptada de Ciacci et al, 2015).

De los resultados mostrados en la Figura 1.2 se concluye que, para la mayoría de los metales, el porcentaje potencialmente reciclable (color azul), supera el 75%, llegando incluso a alcanzarse más del 90% en casos como hierro, cobre o níquel. Este valor difiere con los datos reales de reciclaje de metales procedentes de residuos metálicos encontrados en la bibliografía ya que, según Virolainen et al (Virolainen et al., 2013) y a pesar de que los metales son elementos esenciales con propiedades específicas como puntos elevados de ebullición y fundición, buenas conductividades eléctricas y térmicas, etc., hoy en día las tasas de recuperación de metales a partir de residuos pueden variar desde porcentajes muy bajos hasta valores máximos del 75% dependiendo del metal, de la fuente y de la ruta de recuperación utilizada.

Además de los aspectos medioambientales asociados a la recuperación de metales presentes en los residuos industriales, hay que tener en cuenta que el acceso a las materias primas minerales y su obtención a unos precios medianamente razonables son fundamentales para el buen funcionamiento de la economía de la Unión Europea. Hay que destacar que la Unión Europea tiene una alta dependencia de las importaciones de materias primas de importancia estratégica. En el caso de los metales, puede considerarse esta

dependencia decisiva considerando su valor económico y los graves riesgos de suministro que entrañan (Comisión Europea, 2008). En la Tabla 1.1 se muestran el precio y la tasa de producción de los principales metales utilizados a nivel industrial, tanto en la producción del acero como en el sector de la construcción. El aluminio se utiliza en la fabricación de medios de transporte, el níquel se utiliza en producción de acero inoxidable y otras aleaciones, el cobre se utiliza en equipos eléctricos y electrónicos, y el cinc se utiliza en operaciones de galvanizado (Herrero *et al.*, 2017).

Tabla 1.1. Precio y volumen de producción de metales. (Herrero *et al.*, 2017).

Metal	Precio (US\$ t ⁻¹)	Producción (t)
Hierro	46,27	2.000 (Mt)
Aluminio	1.460,25	47.593.000
Cobre	5.225,75	13.415.000
Litio	6.757,00	547.000
Níquel	10.470	3.663.000
Cinc	124,25	13.529.000

Teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente, parece razonable que en plena era de avance en los conceptos de Economía Circular y desarrollo sostenible se desarrollen tecnologías y procesos que ayuden a recuperar y reutilizar de la forma más eficiente posible y respetuosa con el medioambiente, los metales disponibles en fuentes secundarias como son los residuos. A lo largo de este capítulo se plantea la problemática asociada a efluentes industriales con alto contenido metálico y acidez como ejemplo de una fuente potencial de recuperación de metales y se describirán tecnologías disponibles para la gestión adecuada de este tipo de corrientes.

1.1. Residuos industriales como fuentes secundarias de materias primas

Como se describe en el apartado anterior, las fuentes de materias primas secundarias tales como los residuos industriales, representan una parte importante de la producción total y permiten reducir el consumo de energía y de materias primas procedentes de fuentes no renovables. El reciclaje supone una importante fuente de suministro de materias primas ya que por ejemplo en el año 2017 la industria española generó unos 38,5 millones de toneladas de residuos de los cuales, el 96,4% se catalogaron como residuos no peligrosos y el 3,6% como residuos peligrosos (Instituto Nacional de Estadística, 2020).

Los efluentes residuales procedentes de procesos metalúrgicos son normalmente corrientes con metales pesados (tanto en concentraciones altas como a nivel traza), elevada acidez y con presencia de diferentes subproductos orgánicos tóxicos y agentes complejantes que dificultan la eliminación de metales pesados tales como cobre, níquel o cinc ya que pueden formar complejos metálicos muy estables y peligrosos para el medioambiente. Esta situación supone un problema medioambiental importante y más teniendo en cuenta el aumento en el uso de agentes complejantes en diferentes sectores de la industria y la agricultura (Kołodzyńska, 2010; Spencer *et al.*, 2018).

Existen dos métodos diferentes para recuperar los metales valorizables en este tipo de residuos líquidos: la separación por vía seca, pirometalurgia y la separación por vía húmeda, hidrometalurgia (Ballester *et al.*, 2003; Yu *et al.*, 2007). La pirometalurgia engloba operaciones por vía seca calentando a temperaturas que pueden llegar a ser elevadas mientras que la extracción por vía húmeda o hidrometalurgia se efectúa generalmente mediante la siguiente

secuencia de etapas: lixiviación del metal presente en la fuente (primaria o secundaria) utilizando un reactivo acuoso, purificación y/o concentración de la disolución y precipitación del metal mediante métodos químicos o electroquímicos.

La lixiviación es la primera etapa de cualquier proceso hidrometalúrgico cuando la fuente primaria o secundaria es un sólido. Su objetivo es disolver los componentes solubles presentes en un sólido, con el fin de separar y recuperar algunas de las especies metálicas contenidas en él. Durante el tratamiento de cualquier sólido con una disolución ácida de lixiviación, los ácidos se van consumiendo y los metales disolviéndose en el baño. En consecuencia, se produce un incremento de la concentración de metales en la disolución ácida y ante la posibilidad de que precipiten algunos metales, el agente de lixiviación se va sustituyendo parcialmente, drenando parte de su contenido y reponiendo ácidos nuevos (Ballester *et al.*, 2003). Las disoluciones ácidas de lixiviación se consideran agotadas cuando su concentración ácida disminuye entre el 75 y el 85%, lo cual va asociado con un aumento del contenido metálico incluso superior a $150 - 250 \text{ g dm}^{-3}$. El contenido metálico de estas disoluciones dependerá de su origen (Regel-Rosocka, 2010). En la Tabla 1.2 se muestran las composiciones de diferentes materias primas procedentes de fuentes primarias y secundarias de las que se pueden extraer metales a través de procesos de lixiviación con disoluciones ácidas. Las fuentes primarias de materias primas que aparecen en la tabla corresponden a los yacimientos de mineral de manganeso y minerales de lateritas cuya composición se puede considerar constante al tratarse de fuentes naturales. No es el caso de la composición metálica de los residuos generados por el sector industrial, la cual es muy variada y totalmente dependiente del sector industrial en el que se genere. En la lista Europea de Residuos (Directiva 2014/955/UE), los metales presentes en residuos sólidos

(catalizadores agotados, componentes electrónicos, vehículos usados, pilas y baterías) y corrientes residuales (baños agotados de tratamiento superficial, efluentes generados por el sector metalúrgico y de mecanizado) teniendo en cuenta su precio de mercado y su volumen de producción, se pueden considerar como fuente secundaria de materias primas con un gran potencial para la recuperación y reutilización. Solamente en Europa, más de 2500 t año⁻¹ de níquel se gestionan como residuo, mientras que, si se recuperase, su valor en el mercado estaría cerca de los 40 millones € (Rögener *et al.*, 2012; Hulmenicu *et al.*, 2020).

En muchos procesos hidrometalúrgicos, el ácido sulfúrico ha sido seleccionado como el lixivante más barato y efectivo. Ivascanu y Roman (Ivascanu y Roman, 1975) estudiaron la extracción de níquel de catalizadores agotados de níquel mediante el lixiviado con ácido sulfúrico, alcanzando unas recuperaciones del 99% de níquel en forma sulfato. Al-Mansi y Abdel Monem (Al-Mansi y Abdel Monem, 2002) investigaron la posibilidad de recuperar níquel de catalizadores y recuperaron también el 99%.

Tabla 1.2. Composición habitual de diferentes efluentes metálicos industriales (Chaudrhary et al., 1993; Diniz et al; 2005; Agrawal et al., 2009; Arhadi et al., 2018; Botelho et al., 2018a; Ilyas et al., 2020; Tran et al., 2020).

Proceso	Metales (%)														
	Ni	Cu	Co	Fe	Cr	Zn	Mn	Pb	Al	Si	V	Mo	Pt	Pd	Mg
Catalizador industria aleación	17,7	9,5	0,2	30		7	0,1								
Placas base	0,9	24,1		5,2		1,3	0,3	1,4	5,4	7,3					
Catalizador vehículos									47,8	28,2			0,2	0,5	18,9
Catalizador petroquímico	17,9		0,2						4	0,3	57,1	20,2			
Efluentes galvanizado	43,7			18	50,2			6,1							
Mineral de manganeso	30,7	26,1	14,6	1,8			14,6	12,3							
Laterita	16	1	0,5	0,1		0,2	2,6		27						51,2

1.1.1. Problemática ambiental de los efluentes ácidos industriales con alto contenido metálico

Una de las actividades industriales que más efluentes ácidos genera es la industria del acero, donde se utilizan grandes volúmenes de agua en diferentes etapas del proceso de fabricación. Rögener et al. estimaron en el año 2012 (Rögener *et al.*, 2012) que en la Unión Europea se producen al año 3×10^5 m³ de baños agotados, conteniendo una media de 40 – 45 kg m⁻³ de metales (30% en peso). En los procesos de acabado del acero, el agua se utiliza en los baños de recubrimiento electrolítico y en la limpieza de las piezas galvanizadas. Las corrientes residuales generadas presentan altos contenidos en metales y ácidos, convirtiéndolas en corrientes altamente corrosivas y contaminantes incluso en bajas concentraciones, llegando incluso a corroer alcantarillas y tuberías de metal u hormigón. Además, pueden contener otros contaminantes orgánicos como disolventes desengrasantes o sólidos en suspensión que pueden llegar a formar lodos altamente tóxicos para el entorno si no se gestionan adecuadamente (Saha *et al.*, 2000; Silva *et al.*, 2005; Agragal *et al.*, 2009; Rehman *et al.*, 2010; Fernandes *et al.*, 2012; Wołowicz *et al.*, 2012). Teniendo en cuenta estas circunstancias, el sector industrial tiene la obligación de disminuir hasta los límites legales permitidos la cantidad de metales pesados en los efluentes industriales.

Para las líneas de decapado, por ejemplo, la legislación con relación al vertido de este tipo de residuos es cada vez más restrictiva siendo necesario mejorar la tecnología que permita tratar y recuperar estos ácidos y metales de estos efluentes industriales. En la Tabla 1.3 se encuentran las condiciones que las plantas de galvanizado tienen que alcanzar para poder liberar sus efluentes sin tener que gestionarlos como residuo (Agrawal *et al.*, 2009; Leonzio, 2016).

Tabla 1.3. Estándares de descarga de aguas residuales de la industria de decapado (Agrawal et al., 2009).

pH	6,0 – 9,0
Temperatura	No puede exceder en más de 5°C la temperatura ambiente
Metales (mg L⁻¹)	
Cadmio	2
Níquel	3
Cinc	5
Cromo	2
Cobre	3
Plomo	0,1
Hierro	10

Como consecuencia del endurecimiento de la legislación acerca de los vertidos ácidos con contenido metálico la recuperación de los metales presentes en este tipo de efluentes se ha convertido en un tema estratégico debido a las razones económicas y ambientales asociadas. El aumento de la popularidad de los enfoques de reutilización, reciclado y regeneración ha hecho que la comunidad científica concentre todos sus esfuerzos en el concepto de alcanzar el vertido cero. Esto supone que todas las corrientes deberán ser recicladas y reutilizadas para evitar el vertido de aguas residuales y reducir el contenido de productos químicos en estas (Silva *et al.*, 2005; Agrawal *et al.*, 2009; Leonzio, 2016).

Las disoluciones ácidas agotadas normalmente son una matriz metálica compleja que no se encuentra en los minerales naturales y con elevadas concentraciones de materiales potencialmente valorizables, donde los procesos de reciclaje deberían ser lo más simples y económicos posible (Silva *et al.*, 2005).

El objetivo de esta Tesis Doctoral es recuperar de forma selectiva los metales níquel y cobre presentes en un efluente industrial facilitado por un gestor de residuos. Este residuo líquido contiene principalmente hierro (20 g L^{-1}), níquel (9 g L^{-1}) y cobre (3 g L^{-1}) con un pH de aproximadamente 0,8. Estas propiedades hacen que el residuo sea catalogado como un residuo peligroso. Además, como se ha descrito anteriormente, los metales níquel y cobre son potencialmente valorizables y si se tiene en cuenta la filosofía de la Economía Circular, parece razonable buscar una tecnología que permita no solo eliminarlos del efluente sino poder recuperarlos después para su posterior uso. En el siguiente epígrafe se desarrollarán las tecnologías disponibles actualmente para la separación y recuperación de metales pesados.

1.2. Tecnologías para la separación y recuperación de metales pesados

El destino habitual tanto de lodos como de efluentes industriales suele ser el depósito en vertederos especiales, solución que implica un coste económico generalmente elevado a los generadores de residuos y además supone un aumento del uso destinado a vertedero, provocando un aumento del impacto ambiental de este tipo de residuos (Silva *et al.*, 2005). En la Figura 1.3 se muestra el diagrama del proceso de gestión habitual para los ácidos agotados, que incluye etapas de precipitación química y filtración.

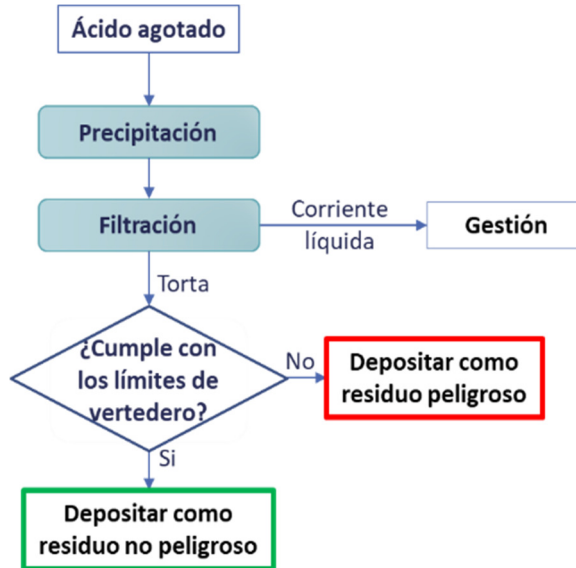
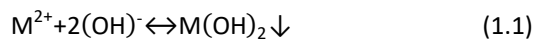


Figura 1.3. Gestión de los ácidos agotados.

La precipitación química es uno de los procesos más utilizados a nivel industrial para la eliminación de metales pesados presentes en efluentes inorgánicos. Se trata de una técnica sencilla con bajo coste de operación, aunque consume un elevado volumen de productos químicos. En los procesos de precipitación, se hace precipitar el metal ajustándolo a condiciones básicas (pH 11,0 – 9,0) utilizando como agentes de precipitación más habituales hidróxidos y sulfuros. Estos agentes de precipitación reaccionan con los iones metálicos para formar precipitados insolubles, de acuerdo con la ecuación 1.1, donde M^{2+} y OH^- representan los iones metálicos disueltos y el precipitado, respectivamente, mientras que $M(OH)_2$ es el hidróxido metálico insoluble.



Los precipitados formados se pueden separar de la corriente acuosa mediante sedimentación o filtración y se depositan en un vertedero mientras

que el agua tratada se decanta y se gestiona como residuo o se vuelve a reutilizar como agua de proceso (Kurniawan *et al.*, 2006; Regel – Rosocka 2010; Fu y Wang, 2011). Alvarez *et al.* (Alvarez *et al.*, 2007) trataron un efluente de cobre, cinc y plomo, con concentraciones de 1,14 mg L⁻¹, 22,23 mg L⁻¹ y 476,56 mg L⁻¹, respectivamente. Se utilizó como agente precipitante H₂S trabajando a pH 3,0 y las recuperaciones obtenidas fueron de 100, 94 y 92% respectivamente. Chen *et al.* (Chen *et al.*, 2009) utilizaron como agente de precipitación CaO para recuperar cobre, cinc, cromo y plomo de una corriente sintética con concentración 100 mg L⁻¹ de cada metal, trabajando a pH entre 7,0 y 11,0 y alcanzando unas eficiencias de eliminación rondando el 100%.

A pesar de que la precipitación química es capaz de eliminar la característica de residuo peligroso del efluente, tiene como contrapartida la generación de un lodo que, dependiendo de su concentración metálica, puede convertirse en un problema medioambiental a largo plazo debido a la presencia de altas concentraciones de hierro y otros metales pesados. Hay que tener en cuenta que una vez que este residuo sólido es depositado en vertedero se encuentra a la intemperie, por lo tanto, bajo ciertas condiciones atmosféricas el residuo sólido puede lixiviar y liberar metales al suelo y a las aguas subterráneas. Existen diferentes investigaciones como la de Kurniawan *et al.* (Kurniawan *et al.*, 2006) donde se señala que no es posible precipitar los metales de forma individual a partir de disoluciones que contienen altas concentraciones de Fe²⁺ sin contaminar el precipitado con hierro y dejando metales residuales en la fase acuosa.

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente se concluye que el tratamiento convencional de los ácidos agotados, la precipitación química, no cumple ni con la filosofía de “cero residuos” ni con el concepto de Economía Circular, ya que se están dejando de recuperar una importante cantidad de

metales potencialmente valorizables. Este método está limitado además por la creciente necesidad de vertederos específicos para almacenar este tipo de residuos, por lo tanto, la precipitación de ácidos agotados no está considerada una técnica que cumpla con las mejores técnicas disponibles ni que se ajuste a los principios de la Economía Circular (Regel-Rosocka, 2010).

Además de la precipitación, existen otras tecnologías para el tratamiento de efluentes industriales con alto contenido metálico como son la coagulación – floculación, flotación, adsorción, intercambio iónico, filtración con membranas y tecnologías electroquímicas, todas ellas resumidas en la Tabla 1.4 junto con la precipitación química.

Tabla 1.4. Tecnologías para el tratamiento de efluentes industriales con contenido metálico (Kurniawan et al 2006; Barakat et al 2011).

Tipo de tratamiento	Ventajas	Desventajas	Referencias
Precipitación química	Bajo coste Fácil operación	Generación de lodos Costes de gestión del lodo	Bose <i>et al.</i> , 2002 Wingenfelder <i>et al.</i> , 2005 Alvarez <i>et al.</i> , 2007 Chen <i>et al.</i> , 2009
Coagulación - floculación	Menor tiempo para sedimentar los sólidos en suspensión, mejor sedimentación de lodos		Grebenyuk <i>et al.</i> , 1996 Chang y Wang, 2007
Filtración con membranas	Se requiere poco espacio, presiones bajas, alta selectividad de separación	Costes de operación elevados, ensuciamiento de la membrana, falta de selectividad	Ahn <i>et al.</i> , 1999 Bohdziewicz <i>et al.</i> , 1999 Aliane <i>et al.</i> , 2001
Tratamientos electroquímicos	Alta selectividad de separación	Altos costes operacionales debido al ensuciamiento de la membrana y al consumo de energía	Mohammad <i>et al.</i> , 2005 Shafei <i>et al.</i> , 2010
Adsorción Intercambio iónico	No generación de lodos, menos tiempo de operación	No todos los adsorbentes eliminan los metales de forma eficiente	Rengaraj <i>et al.</i> , 2001 Argun <i>et al.</i> , 2008

La coagulación desestabiliza las partículas coloidales al agregar un coagulante y finalmente sedimenta. Para aumentar el tamaño de partícula, a la coagulación le sigue la floculación de las partículas inestables en flóculos de mayor volumen. En la coagulación se ajusta el pH y se añaden como coagulantes sales alumbre para evitar las fuerzas de repulsión entre partículas. Al igual que la precipitación química, el valor óptimo de pH oscila entre 11,0 y 11,5. La coagulación puede utilizarse como paso siguiente a la precipitación, por ejemplo, Charerntanyarak *et al.*, tras realizar una precipitación con cal, realizaron una etapa de coagulación para eliminar cinc, cadmio y manganeso de disoluciones sintéticas. A un valor óptimo de pH de 11,0 se consiguió reducir el contenido metálico a niveles de 5 mg L^{-1} (Charerntanyarak *et al.*, 1999; Kurniawan *et al.*, 2006).

Entre sus ventajas se encuentran una mejor sedimentación de lodos, capacidad de deshidratación y una alta estabilidad de los lodos generados. A pesar de estas ventajas, la coagulación tiene sus limitaciones como elevados costes de operación debidos principalmente al consumo de productos químicos. Como alternativa a la generación de lodos se encuentra la electrocoagulación, técnica empleada para eliminar las partículas coloidales de menor tamaño reduciendo la cantidad de lodo. Sin embargo la electrocoagulación crea flóculos de hidróxidos metálicos, los cuales requieren una mayor purificación, complicando la posible recuperación de metales pesados potencialmente reciclables (Kurniawan *et al.*, 2006).

La filtración con membranas es una técnica muy utilizada para el tratamiento de efluentes inorgánicos. Dependiendo del tamaño del componente que se pretende retener, los procesos de filtración con membranas se clasifican en ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa. En ultrafiltración se utilizan membranas permeables para separar metales pesados, macromoléculas y sólidos en suspensión basándose en el tamaño del poro de la membrana (5 –

20 nm) y peso molecular de los compuestos separadores de (1.000 – 100.000 Da). Estas características únicas hacen que la ultrafiltración deje pasar agua y solutos de bajo peso molecular, mientras que retiene las macromoléculas, las cuales tienen un tamaño mayor que el poro de la membrana. Juang y Shiau, (Juang y Shiau, 2000) estudiaron la eliminación de cobre y cinc de aguas residuales sintéticas utilizando membranas de filtración con quitosán alcanzando una eliminación del 100% y 95% para cada metal respectivamente (Kurniawan *et al.*, 2006; Barakat *et al.*, 2011).

La nanofiltración se encuentra entre la ultrafiltración y la ósmosis inversa. Su mecanismo de separación implica efectos estéricos (tamizado) y eléctricos (efecto Donnan). Se crea un potencial de Donnan entre los aniones cargados en la membrana de nanofiltración y los iones en el efluente. La importancia de esta membrana radica en el menor tamaño del poro, respecto de la membrana de ultrafiltración, y la carga superficial de la membrana, que permite que los solutos cargados de menor tamaño que los poros de la membrana queden retenidos junto con los solutos y sales más grandes. Una membrana de nanofiltración puede tratar efluentes inorgánicos con una concentración de metales de hasta 2.000 mg L⁻¹. Dependiendo de sus características esta membrana pueden retener metales de manera efectiva en un rango de pH de entre 3,0 y 8,0 a una presión de entre 3 y 4 bar (Kurniawan *et al.*, 2006). Ahn *et al.* (Ahn *et al.*, 1999) investigaron la recuperación de níquel de aguas residuales procedentes de etapas de galvanizado utilizando membranas de nanofiltración. La concentración inicial de níquel en las aguas era de 2.000 mg L⁻¹ y el porcentaje de rechazo alcanzado para un rango de pH entre 3,0 y 7,0 aplicando y 2,9 bares de presión fue del 94%.

De manera similar a la nanofiltración, la ósmosis inversa también es un proceso en el cual el gradiente impulsor es la presión. La distribución de

tamaño de poro en este tipo de membranas puede variar entre 0,1 – 1 nm y a diferencia de otras tecnologías de membranas, las membranas de ósmosis inversa pueden retener los contaminantes más pequeños, por ejemplo, las partículas monovalentes como Cl^- y Na^+ , lo que las convierte en una de las tecnologías más utilizadas para el tratamiento de aguas y desalinización (Chen *et al.*, 2020). El agua atraviesa la membrana mientras que el metal es retenido. Al aplicar una presión hidrostática mayor que la presión osmótica de la disolución de alimentación, los compuestos iónicos pueden separarse del agua (Kurniawan *et al.*, 2006). Ozaki *et al.* (Ozaki *et al.*, 2002) alcanzaron porcentajes de eliminación del 100% de níquel y cobre de disoluciones acuosas tanto sintéticas como reales. La concentración inicial de dichos metales en estas aguas era de 50 mg L^{-1} y el pH de trabajo estaba entre 7,0 y 9,0.

Al comparar los tres tipos de membranas más utilizadas habitualmente en la recuperación de metales de efluentes industriales, la separación mediante ósmosis inversa es más eficaz para la eliminación de metales pesados de una disolución. Dependiendo de las diferentes propiedades y características de la membrana, como por ejemplo porosidad, hidrofiliidad, espesor, material de la membrana, etc. los procesos de ósmosis inversa son eficaces para un rango de pH de entre 3,0 y 11,0 y a valores de presión entre 4,5 y 15 bares. La variable experimental más influyente en este tipo de procesos es la presión, puede decirse que, a mayor presión, mayor será el porcentaje de metales que quedarán retenidos y por lo tanto se conseguirá disminuir (y en ocasiones eliminar) el carácter peligroso del efluente industrial a tratar. A pesar de estos resultados tan prometedores, hay que tener en cuenta que un aumento elevado de presión, además de consumir mucha energía, también puede hacer que aparezcan fenómenos como la polarización de la concentración

permitiendo al soluto depositado en la superficie, atravesar la membrana contaminando el permeado (Kurniawan *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2020).

Los tratamientos electroquímicos incluyen electrodiálisis, electrólisis con membranas y precipitación electroquímica. La electrodiálisis es una técnica de separación en la que las especies en disolución pasan a través de una membrana de intercambio iónico mediante la aplicación de un potencial eléctrico. Las membranas son láminas delgadas de materiales poliméricos con características aniónicas o catiónicas. Cuando una disolución que contiene especies iónicas pasa a través de los compartimentos celulares, los aniones migran hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo, cruzando las membranas de intercambio aniónico y catiónico, respectivamente. Tzanetakis *et al.* (Tzanetakis *et al.*, 2003) estudiaron la eliminación de níquel y cobalto de una disolución sintética mediante electrodiálisis utilizando membranas de nafion. La concentración inicial de níquel era de 0,84 mg L⁻¹ y 11,72 mg L⁻¹ de cobalto, alcanzándose unos porcentajes de eliminación del 90 y 69% respectivamente. Según el artículo de revisión publicado por Kurniawan *et al.* (Kurniawan *et al.*, 2006), la electrodiálisis no es una técnica efectiva para tratar efluentes inorgánicos con una concentración metálica superior a 20 mg L⁻¹.

La electrólisis con membrana es un proceso químico impulsado por un potencial electrolítico que se puede aplicar para la eliminación de contaminantes metálicos de las aguas residuales procedentes, por ejemplo, de tratamientos superficiales. La reacción de oxidación tiene lugar en los electrodos cuando se aplica un potencial eléctrico a través de una membrana de intercambio iónico. La recuperación de níquel de aguas sintéticas que simulan efluentes industriales generados en etapas de acabado de metales se estudió por Orhan *et al.* (Orhan *et al.*, 2002). Partiendo de una concentración inicial de 2.000 mg L⁻¹, se consiguió recuperar el 90% del níquel presente en la disolución. El principal inconveniente de esta tecnología es su alto consumo

energético; siguiendo con el ejemplo de Orhan et al para recuperar esa cantidad de níquel el consumo energético fue de $4,2 \cdot 10^3 \text{ kWh m}^{-3}$.

Finalmente, la adsorción está reconocida actualmente como un método económico y efectivo para el tratamiento de efluentes industriales con alto contenido metálico. Se trata de un proceso de transferencia de materia a través del cual una sustancia disuelta en fase líquida es transferida, mediante un gradiente impulsor, a la superficie de un sólido, enlazándose a este mediante interacciones físicas y/o químicas. Gracias a su elevada área superficial, gran capacidad de adsorción y reactividad de la superficie, la adsorción utilizando adsorbentes sólidos puede adsorber metales pesados tales como níquel, cromo, cadmio, cobre y cinc, presentes en efluentes industriales inorgánicos.

Los procesos de adsorción ofrecen flexibilidad en el diseño y fácil operación, consiguiendo unos porcentajes de adsorción muy elevados. Además, gracias a que la adsorción en algunos casos es reversible, los adsorbentes se pueden regenerar mediante procesos de desorción (Fu y Wang, 2011).

Dentro de los procesos de separación sólido-líquido, hay que mencionar el intercambio iónico, uno de los métodos más aplicados para eliminar y recuperar metales pesados presentes en efluentes inorgánicos de origen industrial. Las resinas de intercambio iónico tienen la capacidad de intercambiar sus cationes con los metales presentes en la disolución. Después de separar la resina cargada, el metal se recupera en una forma más concentrada por elución con reactivos adecuados (Kurniawan *et al.*, 2006; Barakat *et al.*, 2011).

Existen diferentes tipos de adsorbentes, como por ejemplo resinas de origen natural, sintéticas, zeolitas, minerales de sílice o carbón activo. Jusoh et al., (Jusoh *et al.*, 2007) investigaron el potencial del carbón activo para eliminar

metales pesados, en particular cadmio y plomo presentes en disoluciones sintéticas con concentraciones de 20 mg L^{-1} y operando en columna de lecho fijo, obteniendo en todos los casos estudiados porcentajes de adsorción superiores al 70%. Argun et al (Argun *et al.*, 2008) utilizaron una resina de intercambio iónico de clinoptilolite para recuperar níquel de una corriente con concentración inicial de 25 mg L^{-1} trabajando a un pH de 7,0, alcanzando una eliminación del 93,6% de níquel.

Como se describe a lo largo de este apartado existen numerosos métodos capaces de eliminar metales presentes en aguas residuales, aunque no todos ellos alcanzan una separación selectiva que pueda dar lugar a una posterior reutilización de los metales recuperados en la industria ni cumplen con los criterios de la Economía Circular. Por lo tanto, una vez realizada una revisión bibliográfica sobre las tecnologías disponibles, en la presente Tesis Doctoral se ha seleccionado la adsorción/intercambio iónico como la técnica más adecuada para llevar a cabo la separación y recuperación selectivas de metales de interés presentes en residuos industriales complejos. En concreto, se ha optado por los procesos de adsorción/intercambio iónico mediante agentes quelantes de separación debido a su alta selectividad hacia metales de transición y la potencial recuperación de estos mediante una etapa de regeneración (Ulloa *et al.*, 2020a y 2020b). En el siguiente apartado se discuten las principales ventajas de esta técnica y de los agentes quelantes, como alternativa de elevado interés para el tratamiento de ácidos agotados en el contexto de la Economía Circular.

1.3. Adsorción e intercambio iónico en la recuperación de metales de efluentes ácidos industriales

En el epígrafe 1.2 de este capítulo, se han descrito los procesos de adsorción sólido – líquido, considerados actualmente como una de las formas más efectivas para la eliminación de metales de efluentes industriales debido a su alta capacidad y selectividad, incluso a bajas concentraciones. Existe una amplia variedad de materiales como el carbón activo, la alúmina o las resinas de intercambio iónico, que han sido utilizados como agentes de adsorción o intercambio iónico a nivel industrial. Sin embargo, la mayoría de estos agentes solo son eficientes cuando se trabaja a valores medios de pH los cuales requieren un pretratamiento de neutralización para los efluentes ácidos (Kołodzyńska *et al.*, 2010; Gao *et al.*, 2013). La tecnología de intercambio iónico, basadas en resinas poliméricas sintéticas, tienen un amplio rango de aplicaciones en la separación de iones metálicos y suponen una alternativa a otras tecnologías como por ejemplo la extracción con disolventes. Se trata de una tecnología que, a pesar de tener un coste económico elevado, es considerada como uno de los métodos más eficientes y respetuosos desde el punto de vista medioambiental. Las resinas de intercambio iónico están hechas de una estructura polimérica que puede ser modificada durante su proceso de fabricación para conseguir afinidad hacia los diferentes metales objetivo. La versatilidad de las resinas recae en la facilidad para alterar la superficie durante o después del proceso de síntesis para alcanzar condiciones de proceso específicas mediante la adición o sustitución de grupos funcionales orgánicos (Jiang *et al.*, 2015; Edeballi *et al.*, 2016). Entre las principales ventajas del intercambio iónico se encuentran su alta selectividad, no se generan lodos y se pueden regenerar fácilmente durante la desorción o elución, etapa que permite además aumentar la vida útil de la resina ya que se acondiciona la resina para que se pueda reutilizar

posteriormente durante un número determinado de ciclos de adsorción - desorción. Por lo tanto, el intercambio iónico es una tecnología efectiva y se ha aplicado de manera satisfactoria para la eliminación de iones metálicos de corrientes procedentes de procesos hidrometalúrgicos, especialmente en el caso de disoluciones ácidas (Janin *et al.*, 2009; Kołodzyńska y Sofińska-Chmiel 2014; Sepencer *et al.*, 2018).

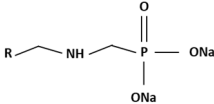
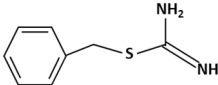
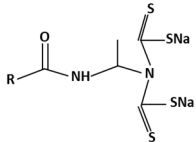
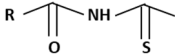
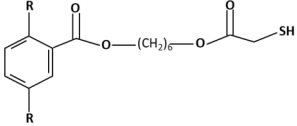
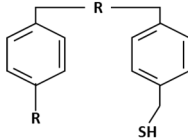
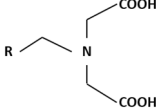
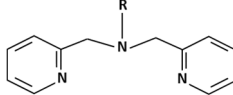
En intercambio iónico, son los grupos funcionales los que le dan las características a las resinas; en el caso de las resinas quelantes, un tipo particular de resinas de intercambio iónico formadas a partir de materiales poliméricos y que, aunque comparten muchas propiedades con las resinas de intercambio iónico convencionales (insolubles en agua, matriz reticulada y grupos funcionales), sus grupos funcionales característicos son capaces de formar complejos estables con iones metálicos debido a sus funciones triples de intercambio iónico, formación de quelatos y adsorción física (Chauhan *et al.*, 2014). Este tipo de resinas son mucho más selectivas que las resinas de intercambio iónico normales y se utilizan de manera muy eficiente en etapas de pre-concentración de metales o procesos de reciclado a escala industrial (Jiang *et al.*, 2015), ya que han sido desarrolladas especialmente para la separación de metales de transición particularmente de matrices complejas, donde grandes concentraciones de iones metálicos se encuentran presentes. A pesar de todas las ventajas que ofrecen las resinas quelantes a la hora de recuperar de forma selectiva los metales presentes en efluentes industriales, hay que considerar también su parte negativa ya que su proceso de síntesis no es del todo respetuoso con el medioambiente y la etapa de regeneración de la resina mediante compuestos químicos puede generar corrientes residuales secundarias (Ersoz *et al.*, 1995; Janin *et al.*, 2009; Kołodzyńska, 2010; Sun *et al.*, 2013; Spencer *et al.*, 2018; Botelho Junior *et al.*, 2018a; Botelho Junior *et al.*, 2018b; Hulmenicu *et al.*, 2020).

Las resinas de intercambio iónico pueden funcionar mediante tres mecanismos diferentes, intercambio iónico, formación de quelatos y adsorción física. Teniendo en cuenta estas características especiales, en esta Tesis Doctoral se ha optado por considerar que la formación de quelatos es el mecanismo más habitual, funcionando como agentes quelantes a través de un proceso físico de adsorción y no a través del intercambio iónico, por lo que se ha denominado a la tecnología aplicada al efluente residual líquido objeto de estudio, tecnología de adsorción.

1.3.1. Agentes quelantes de interés en procesos de adsorción

Los grupos funcionales de las resinas quelantes están compuestos por uno o más átomos donantes de electrones (bases de Lewis) que actúan como ligandos en la presencia de ciertos tipos de cationes (ácidos de Lewis) (Janin *et al.*, 2009). Normalmente los átomos donantes de electrones forman parte del grupo de elementos V, VI, y VII en la tabla periódica, los más habituales son nitrógeno, fósforo, oxígeno y azufre. (Kołodzyńska ,2010; Littlejohn y Vaughan, 2012; Botelho Junior *et al.*, 2018a). En la Tabla 1.5. se presentan a modo de ejemplo una serie de grupos funcionales más habituales encontrados en la bibliografía, clasificados entre resinas disponibles a nivel comercial y sintéticas (desarrolladas en laboratorio).

Tabla 1.5. Grupos funcionales de resinas quelantes más destacados.

Grupo funcional	Tipo de resina	Referencias	Grupo funcional	Tipo de resina	Referencias
Aminofosfonato 	Comercial	Leinonen <i>et al.</i> , 1994 Lento <i>et al.</i> , 1997 Deepantana <i>et al.</i> , 2006	Isiotoronio 	Comercial	Venkatesan <i>et al.</i> , 2005
Ditiocarbamato 	Sintética	Lezzi <i>et al.</i> , 1994 McClain <i>et al.</i> , 2004 Shaaban <i>et al.</i> , 2013	Tiocetamida 	Sintética	Konar y Basu, 1994
Hexiltiolglicolato 	Sintética	Moyers <i>et al.</i> , 1976	Tiol 	Sintética	Lezzi <i>et al.</i> , 1994 Fu <i>et al.</i> , 2016
Iminodiacetato 	Comercial	Littlejohn y Vaughan, 2012 Botelho Junior <i>et al.</i> , 2019a	Bispicolilamina 	Comercial	Diniz <i>et al.</i> , 2005 Kołodzyńska <i>et al.</i> , 2014

La quelación se define como la formación de complejos estables entre metales y ligandos de grupos funcionales (Chauhan *et al.*, 2014). La formación de un quelato o complejo metálico específico y su estabilidad dependerán de propiedades fisicoquímicas como, por ejemplo, las constantes de estabilidad/solubilidad del complejo formado. Otras propiedades fisicoquímicas como la carga iónica tanto del ligando como del ion metálico, electronegatividad, geometría, y radio iónico de los metales (Littlejohn y Vaughan, 2012). Los iones de los metales de transición en disolución suelen encontrarse rodeados de moléculas o iones con un par de electrones libres. Los ligandos de la resina quelante donan sus pares de electrones libres a estos iones metálicos y se forman enlaces covalentes conocidos como enlaces de coordinación. Dependiendo del número de electrones disponibles en los átomos de un grupo funcional se generan ligandos quelantes diferentes conocidos como bidentados, tridentados o tetradentados. A mayor número de electrones disponibles mayor energía de enlace y estabilidad se alcanzará al formar el complejo metálico, favoreciendo así la adsorción de los iones. (Littlejohn y Vaugahn, 2012)

Tanto los ligandos de los grupos funcionales de las resinas quelantes como los iones metálicos siguen la teoría de los ácidos y bases de Lewis, por ejemplo, los grupos funcionales que donan electrones tienen un comportamiento básico mientras que los iones metálicos que captan esos electrones disponibles se comportan como ácidos. Los grupos funcionales de las resinas de intercambio iónico convencionales que actúan como bases de Lewis normalmente no son eficientes en medio ácido ya que tanto su cinética como su capacidad de adsorción se verán perjudicadas por la protonación competitiva que reduce la afinidad de los iones metálicos por los centros activos de la resina. De acuerdo con la teoría de Lewis, los ácidos débiles son iones polares con una electronegatividad relativamente alta que encaja con

la baja electronegatividad de las bases débiles. Las resinas quelantes que contienen bases débiles han demostrado poder trabajar en medio ácido, incluso a pH 1,0, ya que un número suficiente de centros activos permanecen desprotonados. Así, por ejemplo, las resinas quelantes que contienen grupos funcionales con azufre (bases débiles) tales como tioles, tiocarbamatos, o tioéteres son útiles en la eliminación de ácidos débiles como el mercurio, cobre, plomo o níquel. Los ácidos fuertes, por su parte, son iones con baja electronegatividad, no polares, que serán atraídos por bases fuertes con alta electronegatividad. Si el objetivo es extraer de manera selectiva metales que funcionan como ácidos fuertes (por ejemplo, uranio), se utilizarán resinas quelantes con grupos funcionales de base fuerte (grupo amino) (Kołodziejka, 2010; Littlejohn y Vaughan, 2012; Spencer *et al.*, 2018)

La cinética de adsorción, capacidades y otras propiedades operacionales son altamente dependientes de la elección del polímero, el soporte, el tamaño de partícula y el grupo funcional ligado a la estructura del polímero. Por lo tanto, las resinas quelantes facilitan un aumento de las velocidades de adsorción, versatilidad, y áreas superficiales en comparación con las resinas de intercambio iónico (Spencer *et al.*, 2018).

Los complejos quelantes están muy asociados con el pH, por ejemplo, las resinas quelantes que contienen grupos funcionales básicos son eficaces en medio ácido, incluso a pH 1,0, ya que un número suficiente de centros activos permanecen desprotonados (Spencer *et al.*, 2018).

En la bibliografía se pueden encontrar trabajos tanto de resinas quelantes sintetizadas en laboratorio como de resinas comerciales empleadas en diferentes aplicaciones de separación. En el caso de las resinas sintetizadas en laboratorio, sus grupos funcionales son muy variados y pueden ser de origen natural o artificial. Por ejemplo, Ersoz *et al.* (Ersoz *et al.*, 1995) sintetizaron una resina quelante cuyo grupo funcional es la esporopolenina,

un polímero natural generado como componente de las paredes de las esporas y que muestra una muy buena estabilidad química incluso tras una exposición prolongada a ácidos minerales y alcalinos. En este trabajo se estudió la adsorción de los metales cobre, níquel, cinc, cadmio y aluminio en disoluciones con diferentes valores de pH, consiguiendo en las mejores condiciones el 90% de adsorción de todos los metales exceptuando el caso del aluminio cuyo porcentaje de adsorción fue menor.

Chuh-Yean Chen et al tienen dos trabajos de resinas quelantes sintetizadas en el laboratorio, en el primero de ellos (Chu-Yean Chen *et al.*, 2007) sintetizan una resina quelante con glicina como grupo funcional para eliminar cobre, níquel y cadmio. La glicina es un aminoácido bastante económico que posee grupos amino y carboxílicos. Tras 15 ciclos de adsorción – desorción de esta resina se seguía captando entre el 86 y 93% de la cantidad inicial de metales. En el trabajo publicado en el 2008 (Chu-Yean Chen *et al.*, 2008) el grupo funcional empleado fue el ácido aspártico, un ligando quelante con dos ácidos carboxílicos y un grupo amino capaces de compartir tres pares de electrones con un ion metálico. En este caso se buscaba eliminar el cobre de un efluente y se alcanzó una adsorción del 94%.

Sun et al. (Sun *et al.*, 2013) utilizaron el ácido orótico como grupo funcional para la recuperación de metales. El ácido orótico está formado por un grupo carboxílico y átomos de nitrógeno y oxígeno con pares de electrones disponibles. Se trata de un buen ligando polidentado capaz de formar enlaces de coordinación con el cobre, así como con otros metales de transición. Sun et al. probaron el funcionamiento de esta resina tanto en adsorción como en desorción, recuperando el 90% del cobre adsorbido por la resina. Se comprobó además que la eficacia de la resina no se ve influenciada por la presencia de iones de sodio y calcio, cosa que no suele suceder cuando se utilizan por ejemplo resinas comerciales de iminodiacetato.

Además de experimentar con diferentes grupos funcionales que afectan principalmente a las propiedades químicas de las resinas, existen trabajos como el de Monier et al (Monier *et al.*, 2012) donde emplean resinas quelantes con propiedades magnéticas, en este caso se utilizaron quitosán como grupo funcional, y se estudió la capacidad de esta resina para adsorber los iones metálicos cobre, cobalto y níquel. Entre las ventajas de las resinas magnéticas se encuentra el que se pueden recuperar fácilmente utilizando un campo magnético externo y muestran una alta capacidad de adsorción si se comparan con otros tipos de partículas magnéticas. Concretamente Monier et al trabajaron a pH 6,0 y consiguieron un porcentaje de eliminación del 45% de níquel, 75% de cobalto y prácticamente el 100% de cobre.

A nivel de aplicación industrial lo más habitual es utilizar resinas comerciales que generalmente se clasifican en dos grupos atendiendo a sus grupos funcionales. Por un lado, se encuentran las resinas con grupos funcionales iminodiacetato, carboxilato y aminofosfato, caracterizadas por contener dos grupos carboxílicos y un átomo de nitrógeno como átomo central. El otro grupo corresponde a las resinas con grupos funcionales bispicolilamina y polietilpicolamina, que solamente disponen de nitrógeno como átomo donante (Botelho *et al.*, 2019a). De entre las resinas vistas anteriormente, la mayoría de los trabajos presentes en la bibliografía utilizan las resinas con los grupos funcionales iminodiacetato y bispicolilamina.

Agentes quelantes con el grupo funcional iminodiacetato

El grupo funcional iminodiacetato tiene tres centros activos, el nitrógeno actuando como base de Lewis y los dos grupos carboxilatos en los cuales el que actuará como base de Lewis será el oxígeno. En este grupo funcional el nitrógeno y los oxígenos de los grupos carboxílicos captan los metales siguiendo dos mecanismos diferentes debido a que sus valores de pK_a son muy diferentes. Por un lado, el nitrógeno tiene un valor de pK_a muy bajo que

hace que se mantenga desprotonado incluso a valores bajos de pH, lo cual favorece las interacciones ácido – base entre metal y centro activo. Las bases oxigenadas tienen valores de pK_a más elevados que harán que a valores de pH ácidos, los oxígenos se encuentren protonados, teniendo lugar la captación del metal mediante un mecanismo de intercambio basado en interacciones electroestáticas y condicionado por el gradiente de acidez sólido – líquido (Wołowicz *et al.*, 2012).

Las resinas con iminodiacetato se utilizan para recuperar metales de efluentes industriales, principalmente cobre, cobalto y/o níquel como metales objeto de la recuperación selectiva (Seggiani *et al.*, 2006; Li-Chung Li *et al.*, 2007; Dinu *et al.*, 2008; Zainol *et al.*, 2009; Kuz'Min y Kuz'Min 2014; Fadel *et al.*, 2016; Botelho *et al.*, 2019a; Botelho *et al.*, 2019b; Ma *et al.*, 2019; Deng *et al.*, 2020).

Agentes quelantes con el grupo funcional bispicolilamina

Aunque la mayoría de los trabajos con resinas quelantes comerciales que aparecen en la bibliografía están funcionalizadas con el grupo funcional iminodiacetato debido a su alta capacidad de operación a valores de pH entre 3,0 y 5,0 (Littlejohn y Vaughan, 2012), las resinas con el grupo funcional bispicolilamina están siendo cada vez más estudiadas ya que tienen una muy buena eficacia de adsorción a valores de pH inferiores a 3,0 (Mendes y Martins, 2004; Zainol y Nicol, 2009). El principal inconveniente de las resinas de bispicolilamina es su elevado coste de fabricación en comparación con las resinas de iminodiacetato, debido a los precursores necesarios para obtener el grupo funcional. Las resinas quelantes con el grupo funcional bispicolilamina tienen propiedades únicas dentro del catálogo comercial de las resinas quelantes. El grupo funcional bispicolilamina se comporta como base débil y tiene tres átomos de nitrógeno donantes de electrones, dos de ellos formando parte de los grupos aromáticos piridínicos. Hoy en día, este

tipo de resinas han alcanzado bastante interés y su aplicación para la eliminación, separación, preconcentración y purificación de iones metálicos como níquel, cobalto y cobre presentes en efluentes industriales es cada vez más habitual, de hecho, el cobre tiene una alta afinidad por esta resina quelante y la bibliografía describe que la afinidad del cobre por este tipo de resinas quelantes es órdenes de magnitud mayor que para el níquel o el hierro. (Wołowicz y Hubicki, 2012; Gao *et al.*, 2013; Littlejohn y Vaughan 2012; Kołodyńska *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2012; Neto *et al.*, 2016).

Bajo los principios de la Economía Circular y del desarrollo sostenible en este trabajo se propone como técnica de recuperación de metales procedentes de efluentes industriales el proceso de adsorción con agentes quelantes, concretamente se seleccionaron las resinas comerciales Purolite® S930, funcionalizada con iminodiacetato, y Puromet™ MTS9600, con el grupo funcional bispicolilamina, por ser las más empleadas en la literatura para trabajos con efluentes reales de características similares al residuo líquido industrial objeto de estudio de esta Tesis Doctoral.

1.4. Objetivos y estructura de la Tesis Doctoral

Esta Tesis Doctoral está contextualizada en un Proyecto de Investigación liderado por la empresa LUNAGUA S.L., autorizada como gestor de residuos por la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria, en colaboración con el Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria. El objetivo general de dicho proyecto es realizar una investigación industrial dirigida hacia el desarrollo de un nuevo proceso de valorización de ácidos agotados que contienen sulfato ferroso, níquel y cobre como componentes mayoritarios. La consecución de este objetivo permitirá no solamente posibilitar la implantación de una operación de valorización de residuos para la empresa, sino también contribuir

positivamente en materia medioambiental, al reducir el contenido de contaminantes presentes en efluentes y tortas de filtración, antes de su disposición en vertedero.

LUNAGUA S.L. cuenta con una amplia experiencia en I+D, habiendo desarrollado numerosos proyectos de I+D+i, muchos de ellos en colaboración con los diferentes Grupos de Investigación pertenecientes al Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria. Las principales líneas de investigación que se han llevado a cabo son (i) tratamiento de efluentes industriales complejos de base orgánica en matriz salina mediante nanofiltración, (ii) estudio del comportamiento de la lixiviación de los polvos de acería solidificados/estratificados (S/E), (iii) depuración de aguas residuales mediante procesos de oxidación avanzada, y (iv) valorización de efluentes de decapado ácido metálico.

Como caso de estudio en esta Tesis Doctoral se ha seleccionado el tratamiento de baños de ácidos agotados facilitados LUNAGUA S.L. Se trata de un efluente ácido con una matriz metálica multicomponente compuesta principalmente por hierro (20 g L^{-1}), níquel (9 g L^{-1}) y cobre (3 g L^{-1}) y con un pH inicial de aproximadamente 0,8. De acuerdo con la Ley 5/2002, de 3 de junio, sobre vertidos de aguas residuales industriales a los sistemas públicos de saneamiento, el pH de vertidos permisible ha de estar entre 6 y 9, y la concentración metálica deberá ser inferior a 5 mg L^{-1} para en el caso del cobre, 10 mg L^{-1} para el hierro y 5 mg L^{-1} para el níquel. Teniendo en cuenta las características del residuo en cuestión y la legislación vigente se puede concluir que este efluente es un residuo y ha de ser gestionado como tal.

En el epígrafe 1.2 se han comentado las diferentes tecnologías disponibles para el tratamiento de este tipo de efluentes, explicando de manera extensa el proceso más habitual: la precipitación química, llegando a la conclusión de que a pesar de que es eficaz a la hora de conseguir eliminar los metales

presentes en la disolución, se trata de un método poco eficiente tanto desde el punto de vista económico como medioambiental, ya que se está perdiendo la capacidad de valorizar un residuo y además se está generando otro residuo (lodos) que ha de ser depositado en su vertedero correspondiente.

Teniendo en cuenta los antecedentes en el tema de estudio de esta Tesis Doctoral, el objetivo global de este trabajo es desarrollar una metodología eficaz basada en la tecnología de adsorción selectiva mediante el uso de resinas quelantes. Para alcanzar este objetivo se plantean dos objetivos parciales, minimizar las propiedades peligrosas del residuo en cuestión disminuyendo su contenido metálico y recuperar de manera selectiva los metales objetivo para su posterior valorización, siguiendo los principios de la Economía Circular.

Partiendo del enfoque del problema planteado y con el fin de satisfacer este objetivo general, en la Tesis se han abordado las siguientes cuestiones:

1. Estudio de viabilidad para seleccionar el agente quelante más adecuado para cumplir con el objetivo de separación y recuperación planteado.
2. Evaluación técnica de las etapas de adsorción, desorción y reutilización de las resinas quelantes empleando disoluciones sintéticas y reales. Este estudio se llevó a cabo en modo discontinuo mediante contacto dispersivo, y tiene como objetivo seleccionar las condiciones de operación que maximicen las eficacias de separación y recuperación de níquel y cobre.
3. Validación experimental y teórica del proceso de separación-recuperación mediante la operación en continuo en columna de lecho fijo.

Para alcanzar el objetivo propuesto, la memoria de esta Tesis Doctoral se estructura en seis capítulos: el Capítulo 1 expone la problemática derivada de los efluentes industriales con alto contenido metálico, así como una

descripción de las tecnologías disponibles, convencionales y emergentes, para la adecuada gestión de este tipo de efluentes. En el Capítulo 2 se hace una descripción detallada de los procedimientos y materiales empleados en los experimentos de adsorción y desorción en esta Tesis, así como los equipos de medida y el software utilizado para la estimación paramétrica. Los Capítulos 3 y 4 representan el cuerpo central de la Tesis Doctoral, ya que tienen como objetivo la descripción y selección de condiciones de operación que permitan maximizar la separación de níquel y cobre en la etapa de adsorción y la recuperación de ambos metales en la etapa de regeneración. El Capítulo 3 se inicia con un estudio de viabilidad para seleccionar aquella resina quelante que permita obtener los mejores resultados de separación de níquel y cobre. Una vez seleccionado el agente quelante más adecuado, se abordará el análisis del equilibrio y de las cinéticas de adsorción de níquel y cobre tanto desde un punto de vista experimental como teórico, bajo diferentes condiciones de operación. Una vez analizada la etapa de adsorción, en el Capítulo 4 se describe en primer lugar la etapa de regeneración de la resina y recuperación selectiva de níquel y cobre bajo diferentes condiciones de operación: tipo y concentración de agente de regeneración, relación S-L y orden de las etapas de regeneración. Asimismo, se evalúa la eficacia y estabilidad temporal de la resina cuando se somete a ciclos consecutivos de adsorción-desorción. Una vez definidas las condiciones de operación más adecuadas, en el Capítulo 5 se propone una configuración preliminar del proceso de separación-recuperación empleando la configuración de lecho fijo. Dicha configuración se evalúa desde un punto de vista experimental y simulado a través de un modelo matemático con el objetivo futuro de facilitar la etapa de diseño y escalado del proceso. Finalmente, el Capítulo 6 muestra las principales conclusiones de esta Tesis Doctoral y algunas consideraciones de interés para el trabajo futuro.

1.5. Bibliografía

Agrawal, A. y Sahu K. (2009). An overview of the recovery of acid from spent acid solutions from steel and electroplating industries. *Journal of Hazardous Materials*. 171, 61 – 75.

Ahn, KH., Song, KG., Cha, HY., Yeom, IT. (1999). Removal of ions in nickel electroplating rinse water using low-pressure nanofiltration. *Desalination*. 122, 77 – 84.

Aliane, A., Bounatiro, N., Cherif, A., Akretche, D. (2001). Removal of chromium from aqueous solution by complexation – ultrafiltration using a water soluble macroligand. *Water Research*. 35(9) 2320 – 2326.

Al-Mansi, N.M., Abdel Monem, N.M. (2002). Recovery of nickel oxide from spent catalyst. *Waste Management*. 22, 85 – 90.

Alvarez, M.T., Crespo, C., Mattiasson, B. (2007). Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids. *Chemosphere*, 66, 1677 – 1683.

Argun, M.E. (2008). Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 587 - 595.

Arshadi, M., Yaghmaei, S., Mousavi, S.M. (2018). Content evaluation of different waste PCBs to enhance basic metals recycling. *Resources, Conservation & Recycling*. 139, 298 – 306.

Ballester, A., Verdeja, L. F., & Sancho, J. (2003). *Metalurgia extractiva Volumen I*. Madrid: Editorial Síntesis.

Barakat, M. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. 4, 361 – 377.

Bohdziewicz, J., Bodzek, M., Wąsik, E. (1999). The application of reverse osmosis and nanofiltration to the removal of nitrates from groundwater. *Desalination*. 121, 139 – 147.

Bose, P., Bose, M., Kumar, S. (2002). Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastewater containing copper, zinc, and cyanide. *Advances in Environmental Research*. 7(1) 179 – 195.

Botelho, AB.; Albuquerque, A.; Romano, DC.; Soares, JA. (2019a). Effect of iron oxidation state for copper recovery from nickel laterite leach solution using chelating resin. *Separation Science and Technology*, 55(4): 788-798.

Botelho, AB.; Romano, DC.; Dreisinger, DB.; Soares, JA. (2019b). Effect of pH to recover Cu (II), Ni (II) and Co (II) from nickel laterite leach using chelating resins. *Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração*, 16, 135-140.

Botelho Junior, AB., Dreisinger, D., Espionosa, DC. (2018a). A review of nickel, copper, and cobalt recovery by chelating ion exchange resins from mining processes and mining tailings. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 36, 199 – 213.

Botelho Junior, AB., Jiménez-Correa, M., Espinosa, DC., Dreisinger, D., Tenório, A. (2018b). Recovery of Cu (II) from nickel laterite leach using prereduction and chelating resin extraction: batch and continuous experiments. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 9999, 1 – 6.

Cerdá, E., y Khalilova, A. (2016). Economía Circular, estrategia y competitividad empresarial. *Economía Industrial*, 401, 11–20.

Chang, Q. y Wang, G. (2007). Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals. *Chemical Engineering Science*, 62, 4636 - 4643.

Charerntanyarak, L. (1999). Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Science and Technology*. 39, 135–138.

Chauhan, G., Pant, K.K., Nigam, D.P. (2014). *Environmental Science: Process Impacts*.

Chen, C., Chiang, C., Chen, C. (2007). Removal of heavy metal ions by a chelating resin containing glycine as chelating groups. *Separation and Purification Technology*. 54, 396 – 4

Chen, C., Lin, M., Hsu, K. (2008). Recovery of Cu (II) and Cd (II) by a chelating resin containing aspartate groups. *Journal of Hazardous Materials*. 152, 986 – 993.

Chen, Q.Y., Luo, Z., Hills, C., Xue, G., Tyrer, M. (2009). Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. *Water Resources*, 43, 2605 - 2614.

Chen, H., Huang, M., Liu,Y., Meng,L., Ma,M. (2020). Functionalized electrospun nanofiber membranes for water treatment: A review. *Science of the Total Environment*. 739, 1 – 25.

Ciacchi, L., Reck, B. K., Nassar, N. T., & Graedel, T. E. (2015). Lost by Design. *Environmental Science and Technology*. 49(16), 9443–9451.

Comisión Europea. (2008). The raw materials initiative - meeting our critical needs for growth and jobs in Europe. Consultado en: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2008:0699:FIN:EN:PDF>

Comisión Europea (2014). Decisión 2014/955/UE de la Comisión, de 18 de diciembre de 2014, por la que se modifica la Decisión 2000/532/CE, sobre la lista de residuos, de conformidad con la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo.

Comisión Europea (2015). Closing the loop - An EU action plan for the Circular Economy. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. Consultado en: <https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2015/EN/1-2015-614-EN-F1-1.PDF>

Deng, Z.; Oraby, EA.; Eksteen, JJ. (2020). Cu adsorption behaviours onto chelating resins from glycine-cyanide solutions: Isotherms, kinetics and regeneration studies. *Separation and Purification Technology*, 236:116280.

Diniz, C., Ciminelli, V., Doyle, F. (2005). The use of the chelating resin Dowex M-4195 in the adsorption of selected heavy metal ions from manganese solutions. *Hydrometallurgy*. 78, 147 – 155.

Dinu, MV. y Dragan, ES. 2008. Heavy metals adsorption on some iminodiacetate chelating resins as a function of the adsorption parameters. *Reactive & Functional Polymers*, 68, 1346-1354.

Edebali, S. y Pehlivan E. 2016. Evaluation of chelate and cation exchange resins to remove copper ions. *Powder Technology*, 310, 520 – 525.

Ellen MacArthur Foundation. (2019). Circular Economy. Consultado en <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/>

Ersoz, M., Pehlivan, E., Duncan, H., Yildiz, S., Pehlivan, M. (1995). Ion exchange equilibria of heavy metals in aqueous solution on new chelating resins of sporopollenin. *Reactive polymers*. 24, 195 - 202.

Fadel, DA.; El-Bahy, SM.; Abdelaziz, YA. (2016). Heavy metals removal using iminodiacetate chelating resin by batch and column techniques. *Desalination and Water Treatment*, 57(53) 1-11.

Fernandes S., Romao I., Abreu C., Quina M., Gando-Ferreira L. (2012). Selective separation of Cr (III) and Fe (III) from liquid effluents using a chelating resin. *Water Science & Technology*, 1968 – 1976.

Fu, F. y Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407 – 418.

Fu, K., Yao, M., Qin, C., Cheng, G., Li, Y., Cai, M., Yang, S., Nie, J. (2016). Study on the removal of oxidized mercury (Hg^{2+}) from flue gas by thiol chelating resin. *Fuel Processing Technology*, 184, 28 – 34.

Grebenyuk, J., Sorokin, V., Verbich, G., Zhiginas, S., Linkov, V., Smith, N. (1996). Combined sorption technology of heavy metal regeneration from electroplating rinse waters. *Water*. 22(4), 381 – 384.

Herrero, M., Bringas, E., San Román, M. F., Ortiz, I. (2017). Membrane Operations for the Recovery of Valuable Metals from Industrial Wastewater. En *Sustainable Membrane Technology for the Recovery of Valuable Metals from Industrial Wastewater*.

Hulmenicu, D., Lazar, M.M., Ignat, M., Dinu, I., Dragan, E., Dinu, M.V. (2020). Removal of heavy metal ions from multi-component aqueous solutions by eco-friendly and low-cost composite sorbents with anisotropic pores. *Journal of Hazardous Materials*. 381.

Ilyas, S., Srivastava, R., Kim, H., Cheema, H. (2020). Hydrometallurgical recycling of palladium and platinum from exhausted diesel oxidation catalysts. *Separation and Purification Technology*. 248, 117029.

Instituto Nacional de Estadística (INE). www.ine.es

Ivascanu, S.T. y Roman, O. (1975). Nickel recovery from spent catalysts. *Solvation process*. Bul. Inst Politeh. Iasi, Sect II 2 (21).

Janin, A., Blais, J., Mercier, G., Drogui, P. 2009. Selective recovery of Cr and Cu in leachate from chromated copper arsenate treated wood using chelating and acidic ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*. 169, 1099 – 1105.

Jiang, J., Ma, X., Xu, L., Wang, L., Liu, G., Xu., Q, Lu, J., Zhang, Y. (2015). Applications of chelating resin for heavy metal removal from wastewater. *e-Polymers*. 15(3), 161 - 167.

Juang, R. y Shiau, R. (2000). Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration. *Journal of Membrane Science*. 165 (2), 159 – 167.

Jusoh, A., Shiung, L., Ali, N., Noor, M. (2007). A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination*, 206, 9 – 16.

Khan, S., Rehman, S., Khan, A., Khan, M., Shah, M. (2010). Soil and vegetables enrichment with heavy metals from geological sources in Gilgit, northern Pakistan. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 73 (7) 1820 – 1827.

Kołodziejńska, D. (2010). The effect of novel complexing agent in removal of heavy metal ions from waters and waste waters. *Chemical Engineering Journal*. 165 (3), 835 – 845.

Kołodziejńska, D.; Sopińska-Chmiel, W.; Mendyk E. y Hubicki Z. 2014. DOWEX M 4195 and LEWATIT® MonoPlus TP220 in heavy metal ions removal from acidic streams. *Separation Science and Technology*, 49(13), 2003 – 2015.

Konar, B. y Basu, S. (1994). Use of chelating resin containing thioacetamide groups for the separation of copper. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 384, 281 – 283.

Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W. H., Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*. 118(1–2), 83–98.

Kuz'min, VI.; Kuz'min, DV. (2014). Sorption of nickel and copper from leach pulps of low-grade sulfide ores using Purolite S930 chelating resin. *Hydrometallurgy*, 141, 76-81.

Lehto, J., Vaaramaa, K., Leinonen, H. (1997). Ion exchange of zinc on an aminophosphonate chelating resin. *Reactive and Functional Polymers*. 33, 13 – 18.

Leinonen, H., Lehto, J., Mäkelä. (1994). Purification of nickel and zinc from waste waters of metal-plating plants by ion exchange. *Reactive Polymers*. 23, 221 – 228.

Leonzio, G. (2016). Recovery of metal sulphates and hydrochloric acid from spent pickling liquors. *Journal of Cleaner Production*. 129, 417 – 426.

Lezzi, A., y Cobianco, S. (1994). Chelating resins supporting dithiocarbamate and methylthiourea groups in adsorption of heavy metal ions. *Journal of Applied Polymer Science*. 54 (7), 889 – 897.

Li, B., Liu, F., Wang, J., Ling, C., Li, L., Hou, P., Li, A., Bai, Z. (2012). Efficient separation and high selectivity for nickel from cobalt-solution by a novel chelating resin: Batch, column and competition investigation. *Chemical Engineering Journal*. 195, 31 -39.

Li-Chun, L.; Jiunn-Kwei, L.; Ruey-Shin, J. 2008. Removal of Cu (II) and Ni (II) from aqueous solutions using batch and fixed-bed ion exchange processes. *Desalination*, 225, 249 – 259.

Littlejohn, P. y Vaughan, J. (2012). Selectivity of commercial and novel mixed functionality cation exchange resins in mildly acidic sulfate and mixed sulfate-chloride solution. *Hydrometallurgy*. 121, 90 – 99.

López-Delgado, A. y Tayibi, H. (2012). Can hazardous waste become a raw material? the case study of an aluminium residue: A review. *Waste Management and Research*, 30(5), 474–484.

Ma, A.; Abushaikh, A.; Allen, SJ.; McKay, G. (2019). Ion exchange homogeneous surface diffusion modelling by binary site resin for the removal of nickel ions from wastewater in fixed beds. *Chemical Engineering Journal*, 358, 1-10.

Mavrov, V., Erwe, T., Blöcher, C., Chmiel, H. (2003). Study of new integrated processes combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from wastewater. *Desalination*. 157, 97 – 104.

McClain, A. y Hsieh, Y. (2004). Synthesis of polystyrene-supported dithiocarbamates and their complexation with metal ions. *Journal of Applied Polymer Science*. 92(1), 218 – 225.

Mendes, F.D. y Martins, A.H. (2004). Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins. *International Journal of Mineral Processing*, 74, 359 – 371.

Mohammad, A.W., Othaman, R., Hilal, N. (2004). Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni-P electroless plating. *Desalination*. 168, 241–252.

Monier, M., Ayad, D., Wei, Y., Sarhan, A. 2010. Preparation and characterization of magnetic chelating resin based on chitosan for adsorption of Cu (II), Co (II), and Ni (II) ions. *Reactive & Functional Polymers*. 70, 257 – 266.

Moyers, E. (1975). The synthesis, characterization, and application of chelating ion-exchange resins. Tesis Doctoral. Universidad de Iowa, Estados Unidos.

Neto, I.; Sousa, C.; Brito, M.; Futuro, A.; Soares, H. (2016). A simple and nearly closed cycle process for recycling copper with high purity from end life printed circuit boards. *Separation and Purification Technology*, 164, 19-27.

Ourgoodbrands. (2019) The benefits of implementing circular solutions in fashion. Consultado en: <https://ourgoodbrands.com/benefits-implementing-circular-solutions-fashion/>

Orhan, G., Arslan, C., Bombach, H., Stelter, M. (2002). Nickel recovery from the rinse waters of plating baths. *Hydrometallurgy*. 65, 1–8.

Ozaki, H., Sharma, K., Saktaywin, W. (2002). Performance of an ultra-low pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters. *Desalination*. 144, 287 – 294.

Prieto Sandoval, V., Jaca García, M., y Ormazabal, M. (2017). Economía Circular: relación con la evolución del concepto de sostenibilidad y estrategias para su implementación. *Memoria Investigaciones en Ingeniería*, 15, 85–95.

Regel-Rosocka, M. (2010). A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3), 57–69.

Rengaraj, S., Yeon, K.H., Moon, S.H. (2001). Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*. 87, 273 – 287.

Rubio J. y Tessele F. (1997). Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation. *Mining Engineering*. 10 (7) 671–679.

Saha, B., Iglesias, M., Dimming, I., Streat, M. (2000) Sorption of trace heavy metals by thiol containing chelating resins. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 18, 133 – 167.

Seggiani, M.; Vitolo, S.; D'Antone, S. (2006). Recovery of nickel from Orimulsion fly ash by iminodiacetic acid chelating resin. *Hydrometallurgy* 81 (1), 9–14.

Shaaban, A., Fadel, D., Mahmoud, A., Elkomy, M., Elbahy, S. (2013). Synthesis and characterization of dithiocarbamate chelating resin and its adsorption performance toward Hg (II), Cd (II) and Pb (II) by batch and fixed-bed column methods. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1, 208 – 217.

Shafaei, A., Rezayee, M., Arami, M., Nikazar, M., 2010. Removal of Mn²⁺ ions from synthetic wastewater by electrocoagulation process. *Desalination* 260, 23 - 28.

Silva, JE., Soares, D., Paiva, AP., Labrincha, JA., Castro, F. 2005. Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media. *Journal of Hazardous Materials*. B121, 195 – 202.

Spencer, J., Stevens, J., Perry, C., Murphy, DM. (2018). An EPR investigation of binding environments by N-donor chelating exchange resins for Cu extraction from aqueous media. *Inorganic Chemistry*. 57(17) 10857 – 10866.

Sun Y., Li, Z., Xu, Y. (2013). Preparation and application of a novel orotic acid chelating resin for removal of Cu (II) in aqueous solutions. *Chinese Chemical Letters*. 24, 747 – 750.

Tran, T. y Lee M. (2020). Separation of Mo(VI), V(V), Ni(II), Al(III) from synthetic hydrochloric acidic leaching solution of spent catalysts by solvent extraction with ionic liquid. *Separation and Purification Technology*. 247, 117005.

Tzanetakis, N., Taama, W., Scott, K., Jachuck, R., Slade, R., Varcoe, J. (2003). Comparative performance of ion exchange membrane for electrodialysis of nickel and cobalt. *Separation and Purification Technology*. 30, 113–127.

Ulloa, L., Bringas, E., San-Román, M.F. (2020a). Simultaneous separation of nickel and copper from sulfuric acid. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 95(7), pp 1906 - 1914

Ulloa, L., Martínez-Mincheró, M., Bringas, E., Cobo, A., San-Román, M.F. (2020b). Split regeneration of chelating resins for the selective recovery of nickel and copper. *Separation and Purification Technology*. 253, 117516.

Venkatesan, K., Selvan, R., Antony, M., Srinivasan, T., Rao, P. (2005). Extraction of palladium from nitric acid medium by commercial resins with phosphonic acid, methylene thiol and isothiuronium moieties attached to polystyrene-divinylbenzene. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 266(3), 431 – 440.

Virolainen S., Suppala I., Sainio T. (2013). Controlled partial neutralization of amphoteric ion exchange resin for improved metals separation. *Reactive and Functional Polymers*. 73(4) 647 – 652.

Wang, C.; Chen, C., Chang C. (2002). Synthesis of chelating resins with iminodiacetic acid and its wastewater treatment application. *Journal of applied polymer science*. 84, 1353 – 1362.

Wingenfelder, U., Hansen, C., Furrer, G., Scheling, R. (2005). Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites. *Environmental Science and Technology*. 39, 4606 – 4613.

Wołowicz, A. y Hubicki, Z. (2012). The use of the chelating resin of a new generation Lewatit MonoPlus TP-220 with the bis-picolylamine functional groups in the removal of selected metal ions from acidic solutions. *Chemical Engineering Journal*. 197, 493 – 508.

Yu, Z., Feng, Q., Ou, L., Lu, Y., & Zhang, G. (2007). Selective leaching of a high-iron cobalt matte at atmospheric pressure. *Separation and Purification Technology*. 53(1), 1–7.

Zainol, Z. y Nicol, M. (2009). Comparative study of chelating ion exchange resins for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailins. *Hydrometallurgy*. 96, 283 – 287.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL



“Una investigación básica de calidad es fundamental para un posterior desarrollo, porque de ella saldrán resultados no previsibles a priori”

Margarita Salas, Bioquímica

Capítulo 2

En este capítulo se presenta el método experimental empleado en esta Tesis Doctoral con el objetivo de separar y recuperar selectivamente los iones metálicos (en adelante también designados con el nombre de metales) níquel y cobre de un residuo líquido industrial procedente de la gestión de baños de ácidos agotados con alta concentración de hierro. En la sección 2.1 se recogen las características del efluente residual de partida y de los reactivos químicos utilizados. En la sección 2.2 se realiza una breve descripción de los sistemas experimentales empleados en los diferentes tipos de experimentos realizados. En la sección 2.3 se detalla el procedimiento experimental seguido para llevar a cabo los experimentos planificados en modos de operación discontinuo y continuo. Dentro de los experimentos realizados en modo discontinuo se han llevado a cabo experimentos sin control de pH en rotatorio y experimentos con control de pH en tanque agitado. Los experimentos realizados operando en modo continuo se han realizado en lecho fijo (en adelante también identificados como experimentos en columna). Trabajar bajo diferentes modos de operación ha permitido obtener información sobre la viabilidad del proceso, el equilibrio de adsorción y la etapa de desorción cuando se opera en rotatorio e información cinética de las etapas de adsorción y desorción cuando se opera en tanque agitado y lecho fijo. Finalmente, en la sección 2.3 se describen las técnicas analíticas utilizadas en este estudio.

La etapa experimental de esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo en los laboratorios 530 y 609 del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria dentro de los grupos de investigación “Ingeniería de Procesos Sostenibles (IPS)” y “Procesos Avanzados de Separación (PAS)”.

2.1. Reactivos Químicos

En el proceso de recuperación de metales con resinas quelantes intervienen dos fases independientemente del modo de operación de trabajo empleado, estas fases son la fase acuosa de alimentación, que contiene entre sus componentes los iones metálicos de interés níquel y cobre, y la fase sólida compuesta por resinas quelantes.

2.1.1. Fase acuosa de alimentación

En la parte experimental de esta Tesis Doctoral se han utilizado diferentes fases acuosas como fase de alimentación. La principal fase acuosa de alimentación empleada se corresponde con el residuo líquido industrial procedente de la gestión de baños de ácidos agotados y cuyas características físico-químicas se detallan en la Tabla 2.1.

Por otro lado, y para poder llevar a cabo las tareas planificadas y alcanzar los objetivos propuestos, fue necesario emplear disoluciones sintéticas monocomponente tanto de níquel como de cobre, así como disoluciones bicomponente de ambos iones metálicos en los rangos de concentración encontrados en el residuo líquido industrial. Para su preparación se utilizaron los reactivos $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Scharlab, S.L.) y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Panreac) en agua desionizada.

Tabla 2.1. Características físico-químicas de los ácidos agotados.

Parámetro	Valor
Densidad	1,16 g cm ⁻³
Acidez libre	7%
pH	≈1,0
Concentración	Valor (mg L ⁻¹)
Al ⁺³	544,5
Cr ⁺⁶	380,3
Mn ⁺²	64,9
Ni ⁺²	8.790
Cu ⁺²	3.367
Zn ⁺²	384,4
Cd ⁺²	<10
Sn ⁺²	<10
Sb ⁺²	306,7
Pb ⁺²	59,8
Fe ⁺² + Fe ⁺³	24.450
SO ₄ ⁻²	159.300

2.1.2. Fase sólida

Las fases sólidas utilizadas en esta Tesis Doctoral para la captación selectiva de níquel y cobre corresponden a las resinas quelantes Puromet™ MTS9600 y Purolite® S930Plus, ambas comercializadas por Purolite. Los grupos funcionales característicos de estas resinas son bispicolilamina (Figura 2.1 a) e iminodiacetato (Figura 2.1. b). Las características de estas resinas están resumidas en las Tablas 2.2 y 2.3.

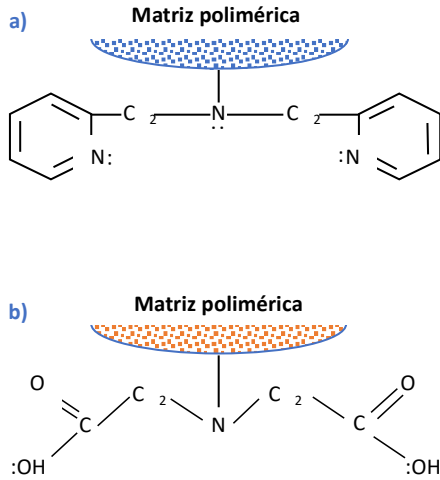


Figura 2.1. (a) Grupo funcional bispicolilamina y (b) grupo funcional iminodiacetato.

Tabla 2.2. Características físicas y químicas de la resina quelante Puromet™ MTS9600.

Característica	Valor
Estructura polimérica	Poliestireno macroporoso reticulado con divinilbenceno
Apariencia	Esferas
Grupo funcional	Bispicolilamina
Forma iónica	H ⁺
Capacidad mínima de captación de níquel	25 g L ⁻¹
Capacidad mínima de captación de cobre	35 g L ⁻¹
Rango de tamaño de partículas	425 – 1000 µm
Densidad partícula	750 - 800 g L ⁻¹

Tabla 2.3. Características físicas y químicas de la resina quelante Purolite® S930Plus.

Característica	Valor
Estructura polimérica	Poliestireno macroporoso
Apariencia	Partículas esféricas
Grupo funcional	Iminodiacetato
Forma iónica	Na ⁺
Capacidad de captación total (min)	2,9 eq L ⁻¹
Rango de tamaño de partículas	425 – 1000 µm
Densidad partícula	720 - 770 g L ⁻¹

2.1.3. Otros reactivos químicos empleados

En algunos experimentos el pH de la disolución de alimentación se ha ajustado o bien inicialmente (experimentos de equilibrio) o bien se ha mantenido a un valor constante a lo largo del experimento (experimentos cinéticos). Para ello se han empleado los reactivos H₂SO₄ (95 – 98%, Panreac, S.L.) y una disolución 5,0 M de NaOH (≥ 97%, Panreac, S.L.). En la etapa de desorción se prepararon disoluciones a partir de H₂SO₄ (95 – 98%, Panreac, S.L.) y NH₄OH (30-32% w/w, Sigma Aldrich S.L.) para utilizar como agentes regenerantes.

2.2. Sistemas Experimentales

En esta sección se describen de forma detallada los sistemas experimentales empleados en la realización de los experimentos en discontinuo: rotatorio y tanque agitado, y en continuo: columna. También se describen los diversos equipos auxiliares empleados durante la experimentación.

2.2.1. Experimentos en discontinuo

Tal y como se describe al comienzo de este capítulo, dentro de los experimentos en discontinuo se han empleado los sistemas experimentales

en rotatorio y en tanque agitado con el objetivo de obtener información sobre la viabilidad del proceso, y el equilibrio de adsorción y la etapa de desorción e información cinética, respectivamente.

Experimentos en rotatorio

El sistema experimental utilizado para llevar a cabo la realización de los experimentos en discontinuo con tubos tipo falcon corresponde al equipo rotatorio mostrado en la Figura 2.2. Este equipo rotatorio modelo ABT-4 de la casa comercial S.B.S. Instruments S.A. tiene seis velocidades y consta de 14 puestos para el anclaje de los tubos. En dicha figura se muestran los tubos falcon empleados en este tipo de experimentos. Se trata de unos tubos de polipropileno de 50 mL de capacidad.

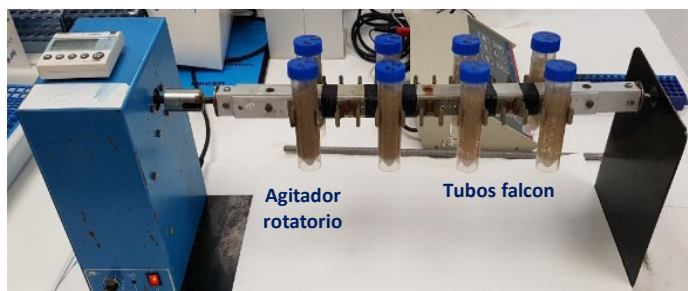


Figura 2.2. Sistema experimental agitador rotatorio con tubos falcon.

Experimentos en tanque agitado

Para los experimentos en tanque agitado se utilizó la configuración experimental que se muestra en el esquema la Figura 2.3.

A continuación, se describe de manera detallada cada uno de los elementos que conforman el sistema experimental:

- Tanque agitado. Se trata de un vaso de precipitados BOREX de 600 mL de capacidad en el cual se introduce la fase acuosa de alimentación y la fase sólida o resina quelante.

- Agitador, también llamado “Floc Tester – Jar Test” de la marca SBS. Consta de cuatro varillas agitadoras con las palas de forma rectangular que proporcionan un flujo radial al encontrarse las palas en un ángulo de 90°. Tiene diferentes velocidades de agitación con un rango de trabajo de 0 – 250 rpm.
- Controlador automático de pH de la marca Dositec-pH. La sonda de pH es de la marca Cryson con un rango de medida de pH desde 0 hasta 14.
- Probeta de pie redondo graduada de 250 mL de capacidad que actúa como tanque de alimentación de la disolución de hidróxido sódico 5 M empleada como disolución reguladora de pH.

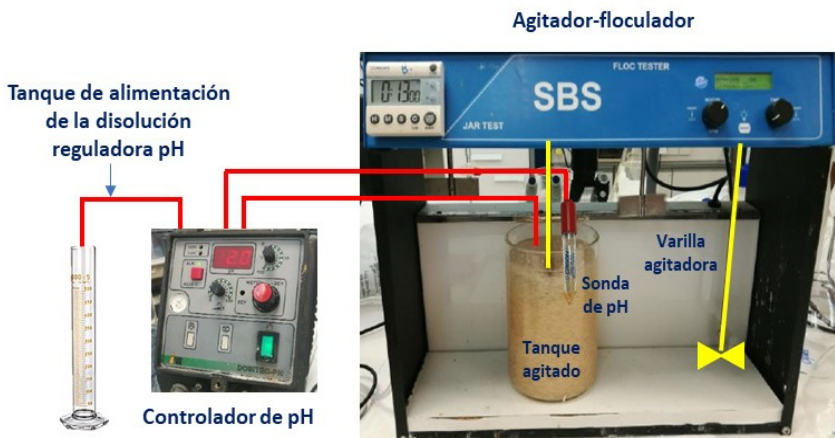


Figura 2.3. Sistema experimental en tanque agitado.

Además de los elementos citados anteriormente, en estos experimentos se utilizó una micropipeta de 1.000 μL de la marca eppendorff para tomar muestra de la fase líquida cada cierto tiempo. El volumen de muestra que se tomó en cada instante fue de 1 mL y se almacenaron en la nevera en microtubos de polipropileno de 2 mL hasta su posterior análisis.

2.2.2. Experimentos en continuo

Como se describe al comienzo de este capítulo, para la realización de los experimentos en continuo se ha empleado un lecho fijo o columna de adsorción lo que ha permitido obtener los datos cinéticos necesarios para la realización del cambio de escala del proceso. En la Figura 2.4 se muestran los elementos que conforman el sistema experimental utilizado.

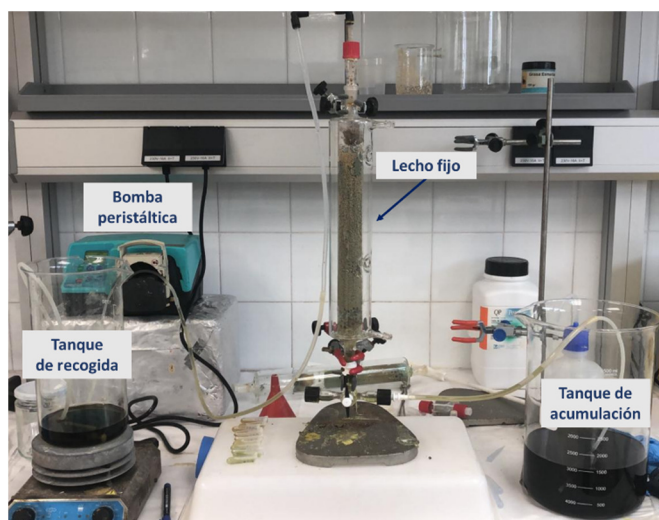


Figura 2.4. Sistema experimental en lecho fijo.

A continuación, se describe de manera detallada cada uno de los elementos que conforman el sistema experimental:

- Tanques de alimentación y de acumulación. Ambos tanques son vasos de precipitados de vidrio. El tanque de alimentación tiene una capacidad de 2,0 L mientras que la capacidad del tanque de acumulación es de 5,0 L. El tanque de alimentación se sitúa a la entrada de la columna proporcionando un caudal de entrada a la columna y el tanque de acumulación se sitúa a la salida de la columna donde recoge la corriente de salida de la columna.

- El lecho fijo utilizado para realizar los experimentos cinéticos en continuo de esta Tesis Doctoral es una columna de vidrio de 19 centímetros de longitud y aproximadamente 2,9 centímetros de diámetro interno. La resina quelante se sitúa en el interior de la columna. Con el objetivo de evitar caminos preferentes en el interior del lecho fijo se colocan fibra de vidrio y esferas de vidrio de 4 mm de diámetro en los extremos de la columna.
- Bomba peristáltica. Se utiliza una bomba peristáltica para hacer circular la disolución a través de la columna. La bomba empleada es de la marca Watson Warlow modelo 323 con un rango de velocidades de 15 a 400 rpm lo que corresponde a un rango de caudales de 4 a 105 ml min⁻¹.

La toma de muestras del tanque de acumulación a diferentes tiempos se realiza con la ayuda de una micropipeta de 1.000 µL. Al igual que en el caso de los experimentos en tanque agitado, estas muestras se almacenan en la nevera hasta su posterior análisis.

2.3. Procedimiento experimental

En esta sección se describe de forma detallada el procedimiento experimental llevado a cabo para la realización de los experimentos que operan en modo discontinuo y en modo continuo.

2.3.1. Operación discontinua: viabilidad y equilibrio

Como se describe al inicio del capítulo, el objetivo de trabajar en modo discontinuo en rotatorio es obtener información sobre la viabilidad del proceso, el equilibrio de adsorción y la etapa de desorción del proceso de separación y recuperación selectiva de los iones metálicos níquel, cobre y hierro contenidos en un residuo líquido industrial procedente de la gestión de baños de ácidos agotados. El sistema experimental utilizado en estos

experimentos se ha descrito en el apartado 2.2.1 y se muestra en la Figura 2.2.

Viabilidad

Los experimentos de adsorción realizados con el objetivo de analizar la viabilidad del proceso de adsorción se llevaron a cabo utilizando las resinas quelantes Purolite® S930Plus y Puromet® MTS9600. Cuando se emplea la resina Purolite® S930Plus, dado que se suministra en forma básica, hay que someterla a un pretratamiento previo de protonación con H_2SO_4 1,0 M durante 4 horas y posteriormente lavarla con agua ultrapura hasta alcanzar un pH mayor al de operación. Este pretratamiento es necesario ya que, si la resina está en forma básica, el pH de la fase líquida aumentará durante la experimentación, provocando la precipitación de hierro cuando se trabaja con la disolución real de ácidos agotados. La precipitación de hierro provoca el ensuciamiento de la resina y el arrastre de los metales de interés, debido a la capacidad de adsorción del hidróxido férrico, lo cual limita la potencial recuperación de los metales con valor añadido.

La metodología seguida en este tipo de experimentos consiste en poner en contacto las fases acuosa y sólida (resinas quelantes) y someterlas a una agitación constante durante un tiempo de 4 horas. Para el estudio de viabilidad se realizaron los experimentos empleando el residuo líquido industrial procedente de la gestión de baños de ácidos agotados. El ajuste del pH inicial de la fase de alimentación se realizó utilizando una disolución 5,0 M de NaOH. Al final del experimento se mide la concentración de metales en disolución con el espectrómetro de emisión atómica de plasma por microondas tras tomar muestra de la disolución acuosa. El porcentaje de metal adsorbido por la resina quelante $A(\%)_i$ se calculó mediante la Ec. (2.1):

$$A(\%)_i = \frac{(C_{i,0} - C_{i,f})}{C_{i,0}} \cdot 100 \quad (2.1)$$

donde $C_{i,o}$ and $C_{i,f}$ son las concentraciones iniciales y finales del metal “i” en la fase acuosa (mg L^{-1}).

Equilibrio de adsorción

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo con el objetivo de estudiar el equilibrio del proceso de adsorción. Para ello se ha utilizado la resina quelante Puomet® MTS9600. La metodología seguida en este tipo de experimentos consiste en poner en contacto las fases acuosa y sólida (resinas quelantes) y someterlas a una agitación constante hasta que se alcancen las condiciones de equilibrio. En el caso de los experimentos de adsorción se realiza un diseño experimental en el que se varía la relación sólido/líquido (S/L); para ello se pesan diferentes cantidades de resina nueva (o resina sin utilizar) en tubos tipo falcon previamente tarados, y a continuación se añade el volumen de la disolución de alimentación, aguas reales o disoluciones sintéticas según corresponda. El ajuste del pH inicial de la fase de alimentación se realizó utilizando una disolución 5,0 M de NaOH. Posteriormente se colocan en el sistema de agitación rotatorio y se mantienen durante 4 horas. Al final del experimento se mide la concentración de metales en disolución con el espectrómetro de emisión atómica de plasma por microondas tras tomar muestra de la disolución acuosa. La cantidad de metal “i” adsorbido por unidad de masa de resina seca (q_i , $\text{mg kg}_{\text{resina seca}}^{-1}$), (q_i) se calcula mediante la Ec. (2.2):

$$q_i = \frac{(C_{i,o} - C_{i,f}) \cdot V_a}{m_a} \quad (2.2)$$

Donde V_a es el volumen de fase de alimentación (L) y m_a es la masa de resina seca empleada en el contacto (kg).

Desorción

En el estudio de la etapa de desorción (o regeneración) se utilizó la resina Puromet® MTS9600. Dependiendo del diseño experimental se pesan en tubos tipo falcon previamente tarados, diferentes cantidades de resina previamente cargada con níquel y cobre de acuerdo con el procedimiento previamente descrito, y se ponen en contacto con el volumen de la disolución regenerante según corresponda a la relación S/L, para posteriormente agitar durante una hora. Las fases acuosas utilizadas en las diferentes etapas del proceso de desorción/regeneración fueron agua ultrapura y las disoluciones de regeneración de H_2SO_4 y NH_4OH con concentraciones entre 1,0 y 4,0 M; la resina Puromet™ MTS9600 permite una regeneración selectiva, por ello se utilizan dos disoluciones diferentes, ácido sulfúrico para recuperar el níquel e hidróxido de amonio para recuperar el cobre. El lavado con agua tiene como objetivo eliminar el hierro depositado en la superficie de la resina, que puede interferir en el proceso de desorción, y eliminar el exceso de ácido sulfúrico o hidróxido de amonio que queda en la resina después de cada etapa de regeneración. Al finalizar la etapa de regeneración la resina Puromet™ MTS9600 queda en forma básica por lo que es necesario protonarla con una disolución de H_2SO_4 0,5 M si se quiere volver a emplear en una etapa de adsorción. En la Figura 2.5 se muestra el procedimiento experimental llevado a cabo durante el proceso de desorción.

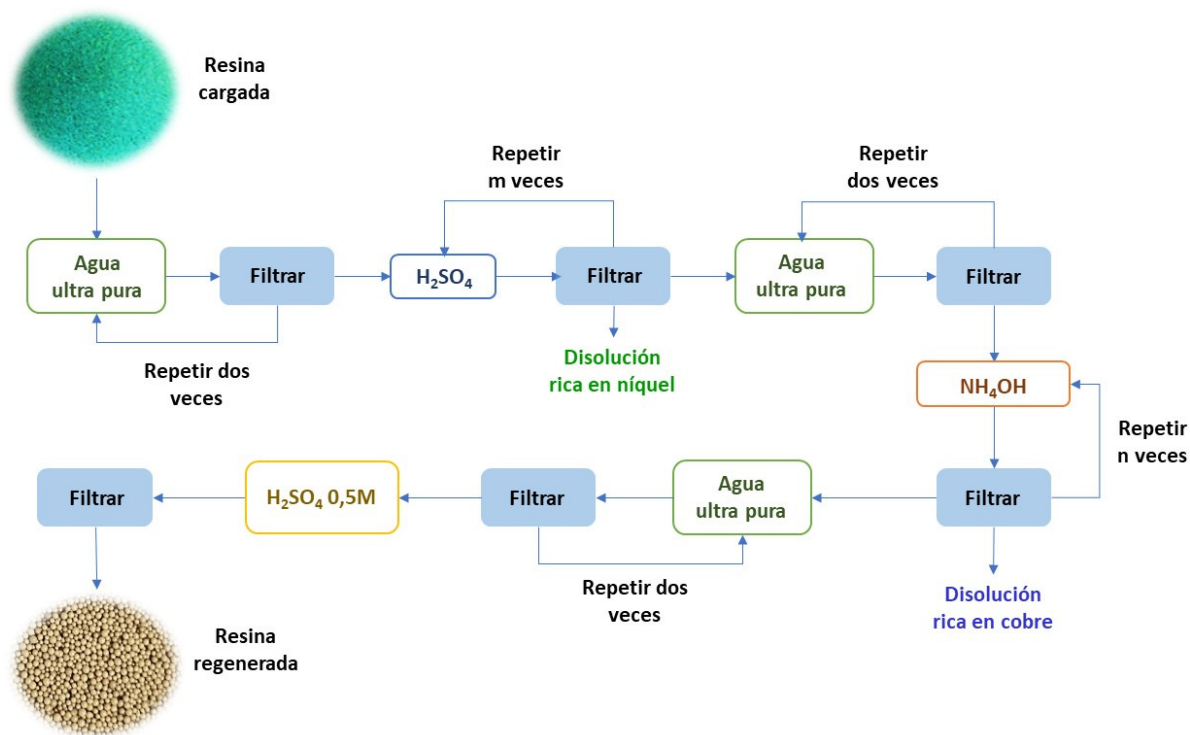


Figura 2.5. Etapas del proceso de desorción o regeneración de la resina quelante Puromet™ MTS9600.

Como muestra la Figura 2.5 las etapas de regeneración tanto con ácido sulfúrico como con hidróxido de amonio se repiten m y n veces respectivamente hasta que la cantidad total del metal inicialmente acumulado en la resina se ha desorbido totalmente de la resina. Tras regenerar con ácido sulfúrico se obtiene una disolución rica en níquel y tras regenerar con hidróxido de amonio se obtiene una disolución rica en cobre. Las variables de proceso estudiadas en los experimentos de desorción fueron: i) la relación sólido/líquido, es decir, la cantidad de resina/volumen de disolución de regeneración H_2SO_4 o NH_4OH , ii) la concentración de los agentes de regeneración y iii) el orden de las etapas de regeneración (ácido+base o base+ácido). Al final del experimento se toma muestra de la fase acuosa y se mide la concentración de metales en disolución con el espectrómetro de emisión atómica de plasma por microondas. La cantidad de metal adsorbido por la resina quelante (D(%)) se obtiene por diferencia de concentración del metal entre la fase acuosa inicial y final. Los porcentajes de metal “i” desorbido se calculan mediante la Ec.(2.3):

$$D(\%)_i = \frac{C_{i,d} \cdot V_d}{q_{i,f} \cdot m_d} \cdot 100 \quad (2.3)$$

Donde $C_{i,d}$ es la concentración final del metal “i” en la disolución de regeneración ($mg\ L^{-1}$), V_d es el volumen de disolución de regeneración (L), $q_{i,f}$ es la cantidad de metal adsorbido por la resina en el equilibrio ($mg_{metal}\ Kg_{resina\ seca}^{-1}$) y m_d es la masa de resina seca empleada en la desorción (kg).

La recuperación selectiva de níquel y cobre en las disoluciones de ácido sulfúrico e hidróxido amonio ($R_{i,j}$) se evaluó mediante el cálculo de la fracción molar del metal de interés “i” frente al metal considerado como impureza “j” empleando la Ec.(2.4):

$$R_{i,j} = \frac{C_{i,d}}{C_{i,d} + C_{j,d}} \quad (2.4)$$

2.3.2. Operación discontinua en tanque agitado

Trabajar operando en modo discontinuo en tanque agitado permite obtener información cinética sobre las etapas de adsorción y desorción con resinas quelantes. El sistema experimental utilizado en estos experimentos se ha descrito en el apartado 2.2.2 y se muestra en la Figura 2.3.

Cinética de adsorción

La metodología experimental consiste en pesar diferentes cantidades de la resina quelante resina Puromet™ MTS9600, planificadas según el diseño experimental, en un vaso de precipitados de 500 mL de capacidad que hace las veces de reactor tanque agitado. En este tipo de experimentos el pH se controla y se mantiene constante a lo largo de todo el experimento utilizando para ello el controlador de pH. El ajuste del pH inicial de la fase de alimentación se realizó utilizando una disolución 5,0 M de NaOH. Una vez ajustado el pH inicial de esta fase, se pone en contacto con la resina en el reactor de tanque agitado y se somete a una agitación constante durante 3 horas. La fase de alimentación utilizada en los experimentos de adsorción fue el residuo líquido industrial y disoluciones sintéticas que simulan la composición de las aguas reales. Durante el tiempo de duración del experimento se toman muestras del tanque a diferentes intervalos de tiempo con el objetivo de estudiar la evolución de la concentración de los metales mayoritarios níquel, cobre y hierro con el tiempo. Las variables de operación analizadas en este estudio son la relación S/L y el pH de la fase de alimentación.

Cinética de desorción

En el estudio de la etapa de desorción (o regeneración) se utilizó la resina Puromet™ MTS9600. Dependiendo del diseño experimental se pesan diferentes cantidades de resina previamente cargada con los metales níquel

y cobre en el tanque de alimentación, y a continuación se añade el volumen de la disolución regenerante según corresponda, para posteriormente agitar durante 1 hora. La resina utilizada en los experimentos de desorción en tanque agitado se corresponde a la resina cargada con el residuo líquido industrial, es decir con las aguas reales. Las fases regenerantes y el procedimiento experimental utilizado en las diferentes etapas del proceso de desorción/regeneración fueron las mismas que las realizadas en el estudio del equilibrio descrito en el apartado 2.3.1, con la diferencia de la toma de muestras; de igual forma que en los experimentos de adsorción se toman muestras del tanque a diferentes intervalos de tiempo con el objetivo de estudiar la evolución de la concentración de los metales mayoritarios níquel, cobre y hierro con el tiempo.

2.3.3. Operación continua en lecho fijo

El objetivo de los experimentos realizados en lecho fijo es obtener datos cinéticos (curva de ruptura) de los iones metálicos níquel y cobre que permitan llevar a cabo el escalado del proceso. El sistema experimental utilizado en estos experimentos se ha descrito en el apartado 2.2 y se muestra en la Figura 2.4.

Para ello se parte del residuo líquido tal y cómo lo envía el gestor autorizado de residuos, sin ajustar su pH inicial, y se dispone en el tanque de alimentación. Posteriormente se bombea dicha fase líquida a través del lecho fijo o columna y se va recogiendo en un vaso de precipitados de 5,0 L de capacidad que hace las veces de tanque de acumulación del fluido que sale por la parte inferior de la columna. Al igual que en casos anteriores, se irá tomando muestra periódicamente de la fase líquida de dicho tanque. El lecho fijo se alimenta continuamente hasta que la concentración de cobre en el tanque de acumulación sea la misma que la de la fase de alimentación,

momento en el que se considera que la resina está saturada y que ya no es capaz de adsorber más metal.

Paralelamente se utiliza un segundo lecho cargado con resina nueva y que se alimenta con el residuo líquido industrial al que se le ha eliminado el cobre. El objetivo es obtener los datos cinéticos del proceso de adsorción del níquel operando en continuo en un lecho fijo. Inicialmente para ello es necesario ajustar el pH del tanque de alimentación a 2,0. El resto de procedimiento es igual que el que se ha descrito para el caso del cobre.

Aunque experimentalmente se ha operado empleando dos columnas en paralelo con el objetivo de obtener datos cinéticos para realizar con ellos el escalado del proceso, hay que tener en cuenta que el diseño de un proceso enfocado a la separación y recuperación selectiva de níquel y cobre contenidos en los baños de ácidos agotados se debe concebir a través de una disposición de columnas en serie alimentadas con dicho residuo líquido y en cuya primera columna se elimine el cobre sin ajuste de pH y en una segunda columna se elimine níquel tras realizar un ajuste de pH a 2,0, saliendo finalmente el residuo líquido sin valor añadido y con menor toxicidad recuperándose selectivamente de las resinas cargadas los iones metálicos de interés.

2.4. Técnicas analíticas y software de tratamiento de datos

2.4.1. Espectrómetro de emisión atómica de plasma por microondas

El método analítico utilizado en esta Tesis Doctoral para medir la concentración de los iones metálicos en la fase acuosa se basa en la técnica analítica de espectroscopía de emisión atómica. El equipo empleado es un espectrómetro de emisión atómica de plasma por microondas, representado

en la Figura 2.6. El modelo del equipo es 4100 MP-AES y es de la casa comercial Agilent.



Figura 2.6. Espectrómetro de emisión atómica de plasma por microondas comercializado por Agilent modelo 4100 MP-AES.

Tanto la sensibilidad como la velocidad de análisis de este equipo son superiores a la tecnología de absorción atómica de llama utilizada convencionalmente para medir la concentración de metales en fase acuosa. El equipo que se observa en la Figura 2.6 está compuesto por un sistema de bombeo a través del cual circula la muestra hasta el nebulizador, pasando posteriormente a la antorcha conectada a un suministro de nitrógeno. En la antorcha se produce la vaporización y atomización de la muestra y esta pasa al circuito de análisis óptico en el interior del equipo, llegando a un panel CCD (detector basado en dispositivo de carga acoplada) el cual transforma esta señal en la concentración de la muestra a analizar.

2.4.2. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)

El montaje experimental comprende un láser Nd:YAG (Lotis LS-2131M-10-FF) emitiendo a una longitud de onda de 1064 nm y un ratio de repetición de 10 Hz. El haz láser es enfocado sobre la superficie de la muestra mediante una lente con una distancia focal de 75 mm. Las muestras se sitúan en una plataforma provista de un posicionador XYZ micrométrico de 0,5 μm de paso,

que permite elegir con precisión la posición exacta del disparo en la muestra. La emisión del plasma generado pasa a través de un montaje de lentes y es capturada por una fibra óptica formada por ocho fibras acoplada a un espectrómetro de ocho canales Avantes ULS2048-USB2-RM. Este espectrómetro cubre un rango espectral que va desde los 178 nm a los 887 nm. En las Figuras 2.7 y 2.8. se muestran el montaje completo del equipo y el láser junto con el espectrómetro, respectivamente. El método de medida LIBS fue utilizado en esta Tesis Doctoral para detectar la presencia de los metales níquel y cobre en la fase sólida. Estas medidas fueron realizadas en colaboración con el Grupo de Ingeniería Fotónica de la Universidad de Cantabria.



Figura 2.7. Montaje completo del sistema LIBS.



Figura 2.8. Láser Nd:YAG (Lotis LS-2131M-10-FF) y espectrómetro de ocho canales Avantes ULS2048-USB2-RM.

2.4.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica utilizada para obtener espectros de emisión, absorción o fotoconductividad, bien sea de un sólido, un gas o un líquido. El espectrómetro FTIR recoge simultáneamente datos de todo el rango espectral. Además, el término *Fourier* proviene del hecho que se requiere convertir los datos de la medida en un espectro, y eso se realiza mediante ese proceso matemático. El objetivo de FTIR es medir como absorbe la luz un material a cada una de las longitudes de onda aplicadas. Esta técnica es de gran ayuda para la identificación de grupos funcionales y de estructuras materiales, así como para el estudio de superficies (Griffiths y De Hasseth, 2007). En la Figura 2.9. se muestra el equipo FTIR comercializado por Agilent Technologies y empleado en esta Tesis Doctoral.

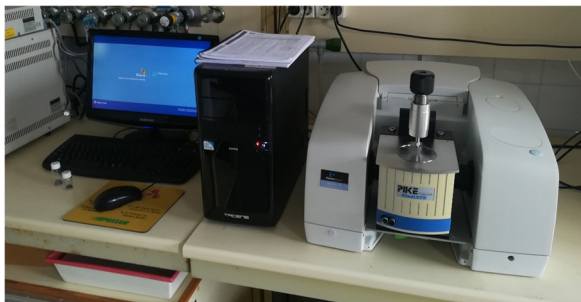


Figura 2.9. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) comercializado por Agilent Technologies.

2.4.4. Software Aspen Custom Modeler: Simulación de procesos y estimación paramétrica.

Para la resolución de los ajustes cinéticos a modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden, así como los modelos matemáticos de que describen los procesos de adsorción de los sistemas Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600 y Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600 se ha empleado el software de simulación

comercial Aspen Custom Modeler (ACM), desarrollado por Aspen Technologies. El software ACM también permite la resolución de sistemas de ecuaciones (algebraicas o diferenciales) propuestas por el usuario tanto en estado estacionario como en condiciones dinámicas y exportar modelos o diagramas de flujo a otros módulos del software, tales como Aspen Plus y Aspen Dynamics. Además, el software puede emplearse también para la realización de estimaciones de parámetros del sistema a partir de datos experimentales, optimización del diseño de sistemas y cálculo de propiedades termodinámicas entre otras opciones.

Se trata de un software que emplea un lenguaje de programación con un código específico diseñado por Aspen Technologies. El software posee un interfaz gráfico donde se describe el modelo matemático del proceso ("Model"), el diagrama de proceso con sus correspondientes entradas y salidas ("Process Flowsheet Window"), los errores de programación y la solución final ("Simulation Messages"). Esta interfaz, así como las diferentes pantallas se muestran en las Figuras 2.10. Debido a todas las características citadas anteriormente, este software es uno de los más empleados en el ámbito de la Ingeniería Química.

De forma general se puede decir que el software Aspen Custom Modeler no diseña el proceso, es el propio usuario el que debe suministrar la descripción matemática del proceso mediante un lenguaje orientado a ecuaciones a través de los códigos fuente empleados para determinadas operaciones matemáticas. Los métodos numéricos y algoritmos de cálculo están incluidos en el simulador que los ejecuta automáticamente en cuanto comienza la resolución del sistema. En este sentido la contribución del usuario se centra específicamente en una comprensión sólida del comportamiento del sistema ya que debe definir las variables del modelo, las corrientes de entrada y salida

de material del equipo, así como las ecuaciones que rigen su comportamiento.

La herramienta de estimación paramétrica del ACM es determinante. Mediante la comparación de los datos experimentales obtenidos en el laboratorio con los datos simulados obtenidos de la resolución del modelo matemático permite determinar los parámetros que describen el comportamiento del sistema con la menor desviación posible.

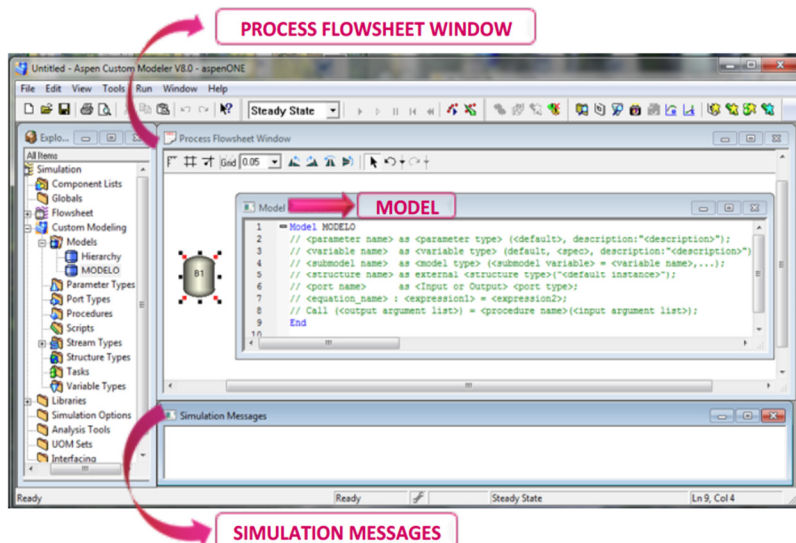


Figura 2.10. Interfaz del simulador comercial Aspen Custom Modeler (ACM) desarrollado por Aspen Technologies.

Para llevar a cabo la estimación de parámetros es necesario disponer del modelo matemático que describe el proceso ("Model"), de las diferentes variables de proceso que cambian de un experimento a otro ("Estimation/Measured Variables"), de los datos experimentales bien en estado estacionario ("Estimation/Steady State Experiment") o dinámico ("Estimation/Dynamic Experiment"), para finalmente determinar las variables a estimar ("Estimation/Estimated Values") (Figura 2.11).

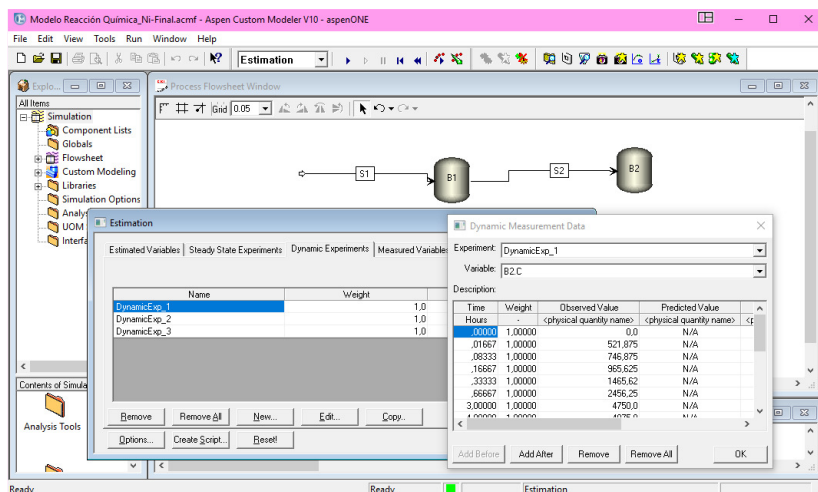


Figura 2.11. Interfaz de la opción de estimación paramétrica del simulador comercial Aspen Custom Modeler (ACM) desarrollado por Aspen Technologies.

El estimador contiene paquetes matemáticos denominados “Solver” específicos para la estimación, es decir métodos numéricos y algoritmos de cálculo que se ejecutan automáticamente en cuanto comienza la resolución del sistema y sobre los que existe la opción de seleccionar el criterio de convergencia – mínima desviación o error – entre los datos experimentales y simulados se hace base a mínimos cuadrados.

2.4. Bibliografía

Griffiths, P. y De Hasseth, (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Wiley-Blackwell. Hoboken, New Jersey, USA.

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS DE LA ETAPA DE ADSORCIÓN SELECTIVA DE NÍQUEL Y COBRE EMPLEANDO RESINAS QUELANTES



“Un científico en su laboratorio no es solo un técnico: es también un niño colocado ante fenómenos naturales que le impresionan como un cuento de hadas”

Maria Skłodowska-Curie. Física y Química

Capítulo 3

3.1. Definición del sistema de separación

En el Capítulo 1 de esta Tesis Doctoral se han descrito y desarrollado las técnicas más habituales para recuperar metales de efluentes ácidos agotados industriales. En dicho capítulo se mencionan algunas de las desventajas de estas técnicas como por ejemplo la falta de selectividad a la hora de recuperar ciertos metales presentes en la matriz ácida. Para afrontar esta desventaja, se ha propuesto el uso de resinas quelantes con el objetivo de recuperar de manera selectiva, y efectiva, los metales níquel y cobre presentes en el efluente industrial a estudiar y procedente de la gestión de baños ácidos agotados (Botelho *et al.*, 2019a; Ulloa *et al.*, 2020a y 2020b)

En el apartado 1.3 del Capítulo 1 se recogen los diferentes tipos de agentes quelantes de separación para aplicaciones hidrometalúrgicas, así como sus principales características. En la bibliografía se pueden encontrar trabajos tanto de resinas quelantes comerciales como resinas sintetizadas a nivel laboratorio para un propósito en concreto. A escala industrial lo más habitual es utilizar resinas comerciales las cuales se pueden clasificar en dos grupos atendiendo a sus grupos funcionales. Por un lado, se encuentran las resinas con grupos funcionales iminodiacetato, carboxilato y aminofosfato, caracterizadas por contener dos grupos carboxílicos y un átomo de nitrógeno como átomo central (Botelho *et al.*, 2019a). El otro grupo corresponde a las resinas con grupos funcionales bispicolilamina y polietilpicolamina, que

solamente disponen de nitrógeno como átomo donante. En el Capítulo 2 de esta Tesis Doctoral se recogen las características de las dos resinas quelantes empleadas en este trabajo para recuperar los metales níquel y cobre presentes en el efluente industrial. Los nombres comerciales de las resinas son Purolite® S930 (grupo funcional iminodiacetato) y Puromet™ MTS9600 (grupo funcional bispicolilamina). En cuanto a sus aplicaciones, las resinas de iminodiacetato destacan por su uso común en multitud de aplicaciones industriales mientras que las de bispicolilamina corresponden a un grupo de resinas de nueva generación con propiedades inusuales pero que a su vez pueden ofrecer oportunidades en nuevas aplicaciones relacionadas con la eliminación, separación, preconcentración y purificación de iones metálicos de aguas, residuos sólidos, aguas residuales, etc. (Wołowicz y Hubicki, 2012).

Las resinas quelantes comerciales con grupo funcional iminodiacetato son utilizadas habitualmente para recuperar metales de efluentes industriales. De acuerdo con Mendes y Littlejohn (Mendes y Martins, 2004; Littlejohn y Vaughan, 2012), estas resinas son la mejor opción para recuperar de manera selectiva el 100% del cobre presente en efluentes industriales con alto contenido metálico, seguidamente del níquel, en torno a un 40%, en un rango de pH de entre 1,0 y 3,0. En la bibliografía se pueden encontrar diferentes trabajos, los cuales suelen tener en común la presencia de cobre, cobalto y/o níquel como metales objeto de la recuperación selectiva (Seggiani *et al.*, 2006; Li-Chun *et al.*, 2007; Dinu y Dragan, 2008; Zainol y Nicol, 2009; Kuz'Min y Kuz'Min 2014; Fadel *et al.*, 2016; Botelho *et al.*, 2019b; Botelho *et al.*, 2019c; Ma *et al.*, 2019; Deng *et al.*, 2020). En todos estos trabajos, se alcanzaron elevadas recuperaciones de metales. En el trabajo realizado por Kuz'Min y Kuz'Min (Kuz'Min y Kuz'Min 2014) donde estudiaron la adsorción de níquel ($0,9 - 1,1 \text{ g L}^{-1}$) y cobre ($0,4 - 0,5 \text{ g L}^{-1}$) procedentes de lixiviados mineros utilizando la resina quelante Purolite® S930Plus, alcanzaron recuperaciones

de ambos metales mayores del 99%, aunque también se adsorbieron en la resina cinc y cobalto. La formación de complejos quelantes y con ello del proceso de adsorción, está fuertemente ligada al valor del pH, ya que el nitrógeno del grupo funcional de la resina se encuentra desprotonado cuando el pH aumenta debido a la disminución de la concentración de iones H^+ . Según Botelho et al., (Botelho *et al.*, 2018) el orden teórico de la selectividad para la captación de metales en las resinas con iminodiacetato es $Fe^{+3} > Cu^{+2} > Ni^{+2} > Zn^{+2} > Fe^{+2} > Mn^{+2} > Mg^{+2}$, por lo que proponen reducir mediante sulfito de sodio el Fe^{+3} a Fe^{+2} para recuperar selectivamente cobre a pH 2,0 y níquel y cobalto a pH 3,5. Sin embargo, en diferentes estudios empleando disoluciones procedentes de la lixiviación de laterita (Mendes y Martins, 2004; Zainol y Nicol, 2009; Littlejohn y Vaughan, 2012) se observó que la recuperación de cobre y níquel con la resina de iminodiacetato no fue del todo satisfactoria al tener una concentración de hierro por encima de 1 g L^{-1} . Hubicki y Kołodzyńska (Hubicki y Kołodzyńska, 2012) establecieron el siguiente orden genérico de adsorción de iones metálicos con resinas quelantes iminodiacetato, $Hg^{+2} > UO_2^{+2} > Cu^{+2} > Pb^{+2} > Ni^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2} > Co^{+2} > Fe^{+2} > Mn^{+2} > Ca^{+2} > Mg^{+2} > Ba^{+2} > Sr^{+2} >> Li^+ > Na^+ > K^+$, válido para cualquiera de las resinas comerciales disponibles e independientemente de la composición del medio.

Las resinas quelantes funcionalizadas con el grupo bispicolilamina no solamente funcionan como agentes quelantes, sino que también lo hacen como intercambiadores de iones. Este tipo de resinas comerciales se caracterizan por una capacidad máxima de adsorción de iones metálicos, especialmente de los metales de transición en medio sulfúrico y en concreto del cobre (Riley *et al.*, 2018). Grinstead (Grinstead, 1984a) estudió el efecto del pH sobre la adsorción de Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} y Fe^{+3} mediante resinas quelantes bispicolilamina en soluciones de cloruro que contienen 0,02 – 1,0 M de

cloruro. Se observó que la adsorción de cobre era independiente del pH. En contraste, Ni^{+2} , Co^{+2} y Fe^{+3} mostraron la máxima adsorción a un pH de 2,0. La adsorción efectiva de iones metálicos se encuentra afectada no solamente por el pH sino también por la concentración de iones del medio (p.e sulfato/cloruro) y por la temperatura (Riley *et al.*, 2018). Las resinas funcionalizadas con grupos bispicolilamina también son capaces de adsorber níquel de manera efectiva incluso en medio ácido, encontrándose que a partir de pH 2,0 la resina es capaz de captar prácticamente todo el níquel presente en la disolución (Kołodzyńska *et al.*, 2014; Ulloa *et al.*, 2020a y 2020b). Diniz *et al.* (Diniz *et al.*, 2005) demostraron que la serie de afinidad de iones metálicos determinada en el sistema de un componente para resinas quelantes bispicolilamina es el siguiente: $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Pb}^{+2} > \text{Fe}^{+3} > \text{Mn}^{+2}$ y es ligeramente diferente de la del sistema multicomponente: $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Pb}^{+2} > \text{Fe}^{+3} > \text{Co}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$, aunque al igual que en el caso de las resinas con el grupo funcional iminodiacetato, hay que tener en cuenta que las condiciones experimentales pueden hacer que este orden varíe.

En la bibliografía existen trabajos en los que se utilizan resinas quelantes con el grupo funcional bispicolilamina para recuperar de manera selectiva níquel y cobre en medio ácido, tanto en disoluciones sintéticas como en disoluciones reales (Mendes y Martins, 2004; Gao *et al.*, 2013; Liebenberg *et al.*, 2013; Kołodzyńska *et al.*, 2014; Edebali y Pehlivan, 2016; Neto *et al.*, 2016; Ajiboye *et al.*, 2019). En la mayoría de los casos los resultados obtenidos fueron aproximadamente de un 100% de recuperación de cobre y por encima del 60% de recuperación de níquel. También se observa de forma generalizada en la literatura y concretamente en estos trabajos que, i) la eficiencia de la recuperación de níquel aumenta con el aumento del pH de 0,5 a 5,0 mientras que el pH 2,0 fue óptimo para la recuperación de cobre y ii) el Fe^{+2} y el Fe^{+3} pueden adsorberse conjuntamente a un pH mayor de 2,0, mientras que otros

metales que puedan existir en el medio como el cinc y el cobalto se adsorben en menor medida. Como se describe, y al igual que sucede cuando se emplean resinas quelantes con el grupo funcional iminodiacetato, el fenómeno de adsorción de los metales por parte de la resina también está condicionado por el valor del pH. En el trabajo presentado por Gao et al (Gao *et al.*, 2013) se estudia la dependencia del pH demostrando la alta afinidad que las resinas funcionalizadas con bispicolilamina tienen hacia los iones de Cu^{+2} incluso a valores de pH bajos, llegando a la conclusión de que la resina muestra una capacidad de adsorción mayor y una constante de adsorción más baja cuando se trabaja a pH 2,0 frente a los resultados obtenidos a pH 5,0. De igual forma sucede en el trabajo de Ajiboye et al (Ajiboye *et al.*, 2019). Estos autores emplean una corriente residual procedente de la recuperación de metales presentes en residuos electrónicos. Se trata de un efluente con una matriz metálica compuesta por hierro, cobre, níquel, aluminio, cinc, plomo, estaño, y titanio en medio sulfato. La resina comercial Dowex 1495 funcionalizada con el grupo bispicolilamina (0,5 g) permite recuperar el 100% de cobre a pH 2,0 y el 50% de níquel partiendo de una concentración de cobre de 300 mg L^{-1} , níquel $10,2 \text{ mg L}^{-1}$, hierro $50,02 \text{ mg L}^{-1}$, cinc $19,2 \text{ mg L}^{-1}$, cobalto $2,21 \text{ mg L}^{-1}$, manganeso $5,29 \text{ mg L}^{-1}$ y aluminio $19,11 \text{ mg L}^{-1}$. Este trabajo presenta valores más bajos de adsorción de níquel, que se relacionan con la composición del medio, concentraciones los iones metálicos y concentración de sólido.

Mendes et al. (Mendes y Martins, 2004) estudiaron el comportamiento de tres resinas quelantes con el grupo funcional iminodiacetato de diferentes casas comerciales (Amberlite IRC748R, Ionac SR-5R y Purolite S930R) y bispicolilamina (Dowex M4195R) para tratar disoluciones de níquel, cobalto, aluminio, magnesio, manganeso, cobre y cinc (1 g L^{-1}) procedentes de procesos de lixiviación en medio sulfato y en un rango de pH de entre 1,0 y 4,0 con 1,0 g de adsorbente. Para todas las resinas funcionalizadas con el

grupo inminodiacetato, la adsorción del cobre se encuentra en torno al 100% a pH 3,0 y pH 4,0, y de un 35 % y 15 % a valores de pH de 2,0 y 1,0 respectivamente. En relación con el níquel, el mejor porcentaje de adsorción fue del 30% a pH 4,0 para la resina Amberlite IRC748R, disminuyendo la eficacia de adsorción con el pH hasta valores en torno a un 5%. La adsorción del resto de los metales fue menor de un 20 % dependiendo del pH y de la resina, a excepción del hierro, que mostró porcentajes de adsorción de un 40% y un 25% para las resinas Amberlite IRC748R, Ionac SR-5R, respectivamente. En el caso de la resina con el grupo funcional bispicolilamina, la adsorción del cobre fue alrededor del 100% para valores de pH 3,0 y 4,0 y de un 70% para valores de pH de 1,0 y 2,0, del níquel de un 20 % y del resto de los metales menos de un 10% para todo el rango de pH. En términos generales la presencia de hierro, aluminio, magnesio y manganeso en altas concentraciones y pHs bajos (pH = 1,0 y pH = 2,0) causan la adsorción de estos metales en la resina, aunque en una pequeña extensión, provocando la contaminación de esta, e influyendo en el proceso de adsorción del resto de los metales y del proceso en sí. Por otro lado, aunque todas las resinas resultaron selectivas para el cobre y el níquel, el mejor comportamiento y más flexible fue observado para la resina comercial con el grupo bispicolilamina, Dowex M4195R. No obstante, hay que tener en cuenta que tal y como señalan también estos autores, y en general en la bibliografía relativa a resinas quelantes, un mayor grado de recuperación no supone necesariamente una ventaja de una resina sobre otras, ya que tanto la selectividad como la eficiencia de desorción ácida también son parámetros importantes, y que el medio (metales/concentración) es determinante de cara a los objetivos de recuperación marcados y al diseño del proceso.

Una vez propuestas las resinas quelantes Purolite® S930Plus y Puromet™ MTS9600, el Capítulo 3 llevará a cabo un estudio de viabilidad que aportará

información para poder seleccionar cuál de las dos resinas cumple mejor con el objetivo principal de este estudio, para posteriormente realizar un análisis más detallado del proceso de adsorción de la resina quelante seleccionada con relación al equilibrio y a la cinética del proceso.

3.2. Comparativa de los agentes quelantes Purolite® S930Plus y Puromet™ MTS9600

El objetivo general de este apartado es evaluar la viabilidad de la tecnología de adsorción utilizando resinas quelantes para llevar a cabo la separación y posterior recuperación selectiva de níquel y cobre contenidos en un residuo líquido industrial procedente de la gestión de ácidos agotados (o disolución real). Para ello, tal y como se describe en el apartado anterior, se han seleccionado las resinas quelantes funcionalizadas con el grupo iminodiacetato (Purolite® S930Plus) y con bispicolilamina (Puromet™ MTS9600).

3.2.1. Viabilidad de las resinas quelantes Purolite® S930Plus y Puromet™ MTS9600

La resina quelante Purolite® S930Plus está formada por dos grupos carboxílicos y un grupo amino. A $\text{pH} < 2,0$ el átomo de nitrógeno del grupo amino y los dos grupos carboxílicos están protonados. En este caso los grupos funcionales iminodiacetato se comportan como intercambiadores de aniones débilmente básicos. A un pH en torno a 12,0 el átomo de nitrógeno y los dos grupos carboxílicos están desprotonados, y en este caso la resina se comporta como un típico intercambiador de cationes débilmente ácido. A valores de pH intermedios la resina con los grupos funcionales iminodiacetato se comporta como un intercambiador de iones anfótero (Botelho *et al.*, 2018). De forma generalizada la selectividad de la adsorción de iones metálicos con la resina

con grupo funcional iminodiacetato muestra el siguiente orden $\text{Cu}^{+2} > \text{Fe}^{+3} > \text{Ni}^{+2} > \text{Al}^{+} > \text{Fe}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Mn}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Na}^{+}$, aunque puede variar dependiendo de las condiciones de operación como pH y concentración de iones (Littlejohn y Vaughan, 2012; Botelho *et al.*, 2019b).

La Figura 3.1 muestra la formación del complejo resina quelante iminodiacetato R-IDA con el ion metálico níquel o cobre (M^{+2}) en medio sulfato para dar lugar a una geometría molecular cuadrada plana con número de coordinación $n=4,0$. Dependiendo del pH, el mecanismo de adsorción es una combinación de intercambio catiónico con los grupos acetato, acompañado de la quelación con el nitrógeno de la resina formando enlaces iónicos y covalentes coordinados dativos, respectivamente (Nativ *et al.*, 1975; Sengupta *et al.*, 1990).

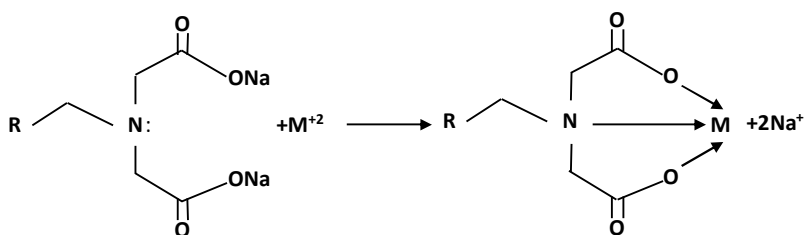


Figura 3.1. Formación del complejo resina quelante iminodiacetato R-IDA-ión metálico níquel o cobre (M^{+2}).

En relación a la resina con el grupo funcional bispicolilamina, dependiendo de la resina quelante comercial el pK_a descrito en la literatura varía, así por ejemplo, los 3 nitrógenos de la resina quelante bispicolilamina XFS 4195 (Dow Chemical) tienen un pK_a de $\text{pK}_{a1}=0,9$, $\text{pK}_{a2}=2,2$, $\text{pK}_{a3}=3,5$, los dos primeros corresponden a los nitrógenos piridínicos y el tercero al nitrógeno alifático (Grinstead, 1984b) mientras que los pK_a de los nitrógenos de la resina quelante bispicolilamina Dowex M4195 (Dow Chemical) tienen un $\text{pK}_{a1}=-0,89$, $\text{pK}_{a2}=1,24$, $\text{pK}_{a3}=6.1$ (Sengupta y Zhu, 1992; Chatterjee y Segupta, 2011).

Dependiendo del pH del medio la resina quelante puede funcionar como i) una base débil capaz de adsorber cationes metálicos por intercambio aniónico (complejos metálicos aniónicos) cuando sus grupos amino están cargados positivamente, o ii) formando complejos ligando tridentado-cationes metálicos cuando los grupos amino se desprotonan (Hubicki, y Kołodyńska, 2012). Ang et al. (Ang *et al.*, 2018) realizaron ensayos para determinar el porcentaje de protonación de los tres nitrógenos de la resina quelante, encontrando que a pH entre 1,0 y 3,0 el porcentaje de protonación del nitrógeno alifático está entre el 99% y el 71%, mientras que para los nitrógenos piridínicos, en el rango de pH entre 1,0 y 3,0, los porcentajes se encuentran entre valores mínimos de 0 % hasta un máximo de un 56 %, con la excepción de un 90 % para uno de los anillos piridínicos a pH 1,0. En términos generales a medida que aumenta el pH el porcentaje de nitrógenos desprotonados es mayor (Outola *et al.*, 2001; Sirola *et al.*, 2008). Tomando como referencia estos valores y teniendo en cuenta que se va a trabajar con un residuo líquido industrial procedente de la gestión de baños de ácidos agotados con níquel y cobre y alta concentración de hierro con un pH de partida en torno a 1,0 se seleccionó como pH de trabajo inicial 2,0, con el objetivo por una parte de i) tener un porcentaje elevado de nitrógenos desprotonados para que se pueda garantizar la adsorción del metal, y por otra parte, ii) no aumentar el pH para evitar con ello la precipitación del hierro, aunque esto suponga no tener una mayor disposición de nitrógenos desprotonados. Diferentes estudios en la bibliografía seleccionan como pH de trabajo el valor de 2,0 empleando disoluciones de composición similar a la de esta Tesis Doctoral, (níquel, cobre, hierro (III) y hierro (II) como mayoritarios), así como otros metales minoritarios como aluminio, cromo, manganeso, cinc, cadmio, etc, y resina quelante con los grupos bispicolilamina (Zhu *et al.*, 199; Riley *et al.*, 2018; Ulloa *et al.*, 2020a).

La adsorción de níquel y cobre con la resina quelante Puromet™ MTS9600 con los grupos bispicolilamina se realiza por medio de enlaces covalentes coordinados o dativos. Generalmente el número de coordinación por el que más se apuesta en la bibliografía es $n=4$ mediante el enlace de una molécula de resina quelante bispicolilamina formando un complejo tridentado y una molécula de agua dando lugar a una geometría molecular cuadrada plana (Irving y Williams, 1948). La molécula de H_2O puede ser reemplazada por un anión del medio (por ejemplo, SO_4^{2-}), que es capaz de coordinar al cobre o al níquel mediante una reacción de intercambio de ligando, reteniéndose el anión "ligando" (en este caso el sulfato) más fuertemente que el anión "normal" (en este caso la molécula de agua), dando lugar a una molécula neutra (Hirayama y Umehara, 1996; Spencer *et al.*, 2018; Zong *et al.*, 2018). Dentro de la formación de los complejos o compuestos de coordinación del níquel y cobre con la resina quelante con grupos funcionales bispicolilamina, el orden de selectividad de cara a la adsorción del metal es $Cu^{+2} > Ni^{+2} > Pb^{+2} > Fe^{+2} > Co^{+2} > Mn^{+2}$ en mezclas multicomponente, estando siempre el cobre en primera posición, independientemente del sistema, incluso en condiciones de acidez extrema. Este fenómeno se atribuye a su especial configuración electrónica con un orbital d incompleto y un electrón desapareado $[Ar] 4s^2 3d^9$ (frente al níquel $[Ar] 4s^2 3d^8$), lo que posibilita la hibridación de los orbitales en los que son posibles las transiciones electrónicas. Como ácido de Lewis es capaz de coordinar y formar complejos de esfera interna (complejo formado a través de un ligando mediante enlace covalente coordinado dativo) con una base de Lewis (Wołowicz y Hubicki, 2012). En la Figura 3.2 se muestra la formación del complejo resina quelante bispicolilamina R-N(BPA) con el ión metálico níquel o cobre (M^{+2}) en medio sulfato para dar lugar a una geometría molecular cuadrada plana.

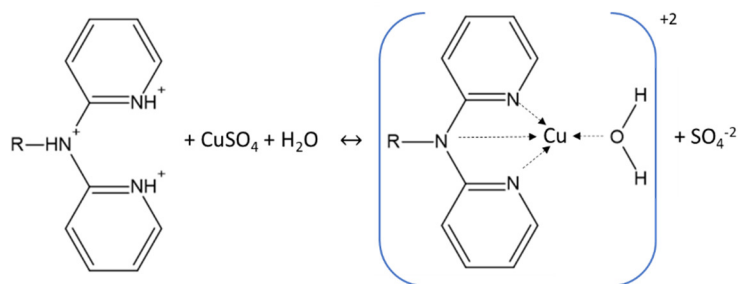


Figura 3.2. Formación del complejo resina quelante bispicolilamina R-N(BPA)-ión metálico níquel o cobre (M^{+2}).

Una vez seleccionadas las resinas, se llevó a cabo el estudio de viabilidad de recuperación de los iones metálicos níquel y cobre. Para ello se ajustó el pH de trabajo de la fase de alimentación a un valor de 2,0 empleando para ello una disolución de NaOH 5,0 M. Posteriormente se realizaron dos experimentos por duplicado siguiendo el procedimiento experimental descrito en el Capítulo 2 (sección 2.3.1). Para ello se utilizaron 10 g. de las resinas Puromet™ MTS9600 o Purolite® S930Plus, 25 mL del residuo líquido y un tiempo de agitación en rotatorio de 4 horas. La composición del residuo líquido industrial se encuentra detallada en el Capítulo 2 (sección 2.1.1.). La Figura 3.3 muestra los porcentajes de cada metal que han sido captados por cada una de las resinas (A_i), así como los valores de pH final de cada una de las disoluciones tras tres horas de contacto.

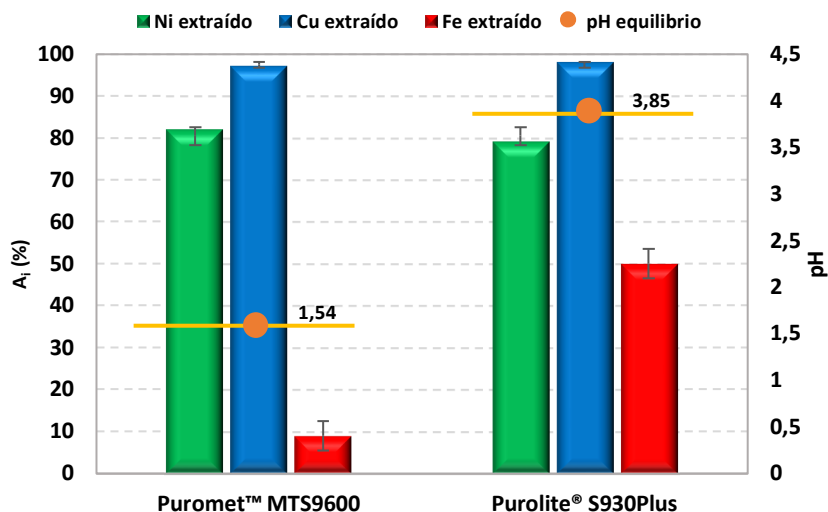


Figura 3.3. Porcentajes de eliminación de níquel, cobre y hierro con las resinas Puromet™ MTS9600 y Purolite® S930Plus ($pH_{inicial}=2,0$ tiempo=4 h).

Como se muestra en la Figura 3.3 la masa eliminada de níquel y cobre no depende de las resinas quelantes utilizadas, obteniéndose unos porcentajes de eliminación de aproximadamente 80% y 99%, respectivamente. No sucede lo mismo en el caso del hierro; la eliminación de hierro cuando se emplea la resina Puromet™ MTS9600 es menor del 10%, siendo del 50% cuando se utiliza la resina Purolite® S930Plus, con valores de pH final de entre 1.54 y 3.85, respectivamente. Los resultados obtenidos con la resina Puromet™ MTS9600 son coherentes con las constantes de adsorción para níquel, cobre y hierro en disoluciones sulfato con resinas quelantes bispicolilamina a un pH de equilibrio de 2,0 determinadas por Grinstead (Grinstead, 1984b); $1,3 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$ para el cobre, $3,8 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$ para el níquel y $1,8 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$ y $2,3 \times 10^1 \text{ L mol}^{-1}$ para el Fe^{+3} y Fe^{+2} siendo respectivamente.

Los resultados obtenidos con relación a la eliminación de hierro y el pH final alcanzado cuando se emplea la resina con el grupo iminodiacetato se argumentan en base al proceso de hidrólisis que sufren los grupos carboxilo

dada su naturaleza de ácido débil. Estos grupos presentan preferencias tanto por los iones oxonio H_3O^+ (denominados comúnmente hidronio) formados por la autoprotólisis del agua como por los H^+ en caso de coexistir en medios ácidos (HX). En la Figura 3.4 se describe la reacción del grupo IDA de una resina quelante con H_3O^+ denominada hidrólisis y con H^+ denominada protonación (Outola *et al.*, 2001; Ma *et al.*, 2019):

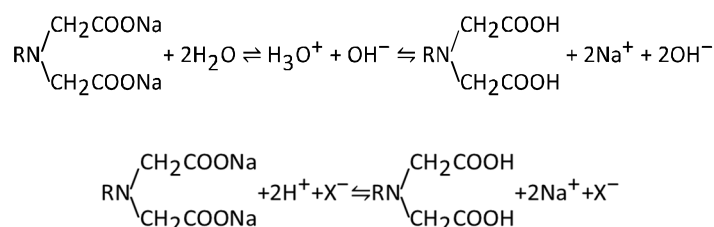


Figura 3.4. Proceso de hidrólisis de la resina quelante iminodiacetato en medio acuoso y en medio ácido.

Así autores como Lehto *et al.* (Lehto *et al.*, 1994) estudiaron como durante la hidrólisis de la resina comercial Chelex 100 funcionalizada con grupos IDA, se liberaban iones sodio en un rango de concentraciones de entre $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ y $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$, observándose un aumento del pH desde 6,1 hasta 8,7 – 10,0 cuando los iones carboxilo captaban a los iones oxonio. En base al comportamiento de la resina se justifican los resultados mostrados en la Figura 3.3 en relación con el hierro; la resina además de níquel y cobre capta protones lo que provoca un aumento del pH hasta un valor de 3,85 produciendo la precipitación del hierro y no una interacción directa del metal con el grupo funcional. Como consecuencia de esto, el porcentaje de eliminación de hierro es mayor dado que queda depositado sobre la resina. En esta situación los porcentajes de adsorción de níquel y cobre pueden deberse a la co-precipitación con el Fe^{+3} , como se apunta en la bibliografía (Botelho *et al.*, 2018; Botelho *et al.*, 2019b). Como consecuencia de este fenómeno la resina Purolite® S930Plus resulta inadecuada para la captación

de níquel y cobre en presencia de hierro cuando se encuentra en forma sódica y en las condiciones estudiadas.

3.2.2. Protonación de la resina Purolite® S930Plus

Como se describe en el apartado anterior, cuando la resina Purolite® S930Plus con grupos IDA se encuentra en medio ácido capta protones del medio produciéndose un aumento del pH y, como consecuencia de esto, la precipitación del hierro. Para evitar esta situación y poder determinar si es posible la adsorción selectiva de níquel y cobre, se protonó la resina en una primera etapa con H_2SO_4 1,0 M, es decir, la resina se cambió de forma Na^+ a H^+ . Una vez protonados los grupos IDA, se realizó un experimento utilizando 100 g de la resina Purolite® S930Plus y 250 mL del residuo líquido a $\text{pH}=2,0$ constante. El tiempo de agitación fue de 3 horas, siguiendo el procedimiento experimental descrito en el Capítulo 2 (sección 2.3.2). Para poder comparar estos resultados con la resina de grupos BPA, se realizaron experimentos con esta resina utilizando las mismas condiciones experimentales. La Figura 3.5 muestra los porcentajes de adsorción de níquel, cobre y hierro captados por la resina Purolite® S930Plus protonada y su comparación con la resina Puromet™ MTS9600.

Como muestra la Figura 3.5, el porcentaje de eliminación de hierro con la resina Purolite® S930Plus disminuyó desde un 50%, cuando se encuentra en forma Na^+ , hasta un 37% cuando se encuentra protonada. Los resultados son concluyentes en relación con la viabilidad de la recuperación de cobre de una disolución ácida, tanto si la resina con el grupo funcional IDA está o no protonada, sin embargo, la eliminación de níquel se encuentra limitada debido a la falta de eficiencia observada después de la etapa de protonación; su porcentaje de adsorción es un 40% menor, manteniéndose la eliminación de cobre entorno al 99%. Resultados similares se pueden encontrar en la

bibliografía; Botelho et al. (Botelho *et al.*, 2018; Botelho *et al.*, 2019b) estudiaron la recuperación selectiva de los metales níquel, cobre y cobalto en disoluciones ácidas en presencia de hierro empleando una resina comercial con el grupo funcional iminodiacetato, similar a la resina Purolite® S930Plus utilizada en este trabajo. Para evitar la precipitación del Fe^{3+} , éste se redujo a Fe^{2+} el cual precipita a un pH mayor 5,0, dada la afinidad de las resinas con grupos funcionales IDA en presencia de hierro, $\text{Fe}^{+3} > \text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Al}^{+3} > \text{Co}^{+2} > \text{Mn}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{K}^{+} > \text{Na}^{+}$ (Littlejohn y Vaughan, 2012) o $\text{Cu}^{+2} > \text{Fe}^{+3} > \text{Ni}^{+2}, \text{Al}^{+3} > \text{Fe}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Mn}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Na}^{+}$ (Littlejohn y Vaughan, 2014), todo ello dependiendo del pH de trabajo y de la concentración inicial con la que se lleven a cabo los experimentos.

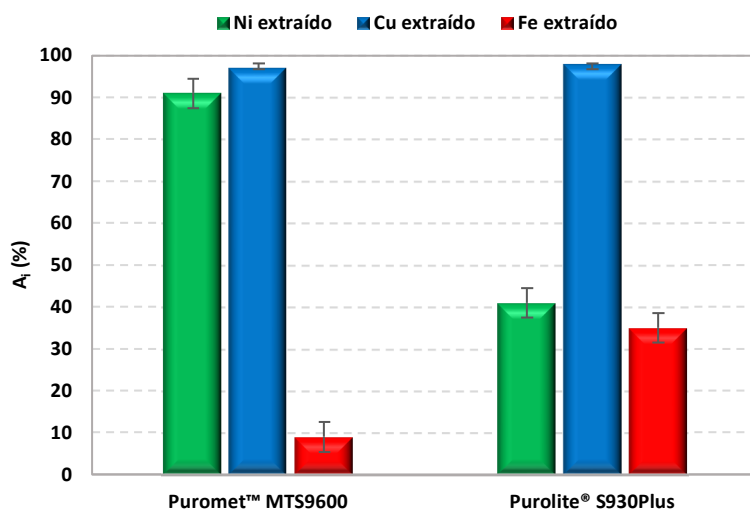


Figura 3.5. Porcentajes de eliminación de níquel, cobre y hierro con las resinas Puromet™ MTS9600 y Purolite® S930Plus protonada ($\text{pH}_{\text{constante}} 2,0$ tiempo=3 h).

En base a todo lo expuesto anteriormente, teniendo en cuenta que el objetivo de esta Tesis Doctoral es recuperar de manera selectiva los metales níquel y cobre presentes en un efluente industrial ácido que contiene hierro, y a la vista de los primeros resultados obtenidos con la resina Purolite® S930Plus, se toma la decisión de descartar esta resina como agente de separación ya

que su selectividad hacia los metales objetivo es menor que la de la resina Puromet™ MTS9600, además hay que tener en cuenta, la necesidad de realizar una etapa previa de protonación, lo que encarece el proceso.

3.3. Análisis de la etapa de adsorción con la resina Puromet™ MTS9600

En este apartado se va a describir el equilibrio de adsorción y el modelado cinético del proceso de adsorción de los iones metálicos níquel y cobre contenidos en el residuo líquido industrial (Capítulo 2) con la resina Puromet™ MTS9600, tras un detallado análisis de la bibliografía que abarca ambos aspectos.

3.3.1. Modelos de isothermas de adsorción

Durante el proceso de adsorción en un sistema sólido – líquido el soluto (adsorbato) que se encuentra en la fase líquida se va adhiriendo sobre la superficie del sólido (adsorbente), disminuyendo su concentración en la disolución. A medida que transcurre el mecanismo de adsorción, cada vez el gradiente de concentración entre ambas fases es menor, disminuyendo la velocidad de adsorción y aumentando la de desorción, hasta que llega un momento en el que no se produce más acumulación de soluto en la superficie del sólido, en este momento el sistema habrá alcanzado el equilibrio de adsorción tras igualarse ambas velocidades (García Asenjo, 2014; Saiz-Conde *et al.*, 2014).

El equilibrio de adsorción depende de las características del adsorbato y del adsorbente y de la temperatura a la que se lleve a cabo el proceso y cuantifica la cantidad máxima de soluto que puede ser adsorbido por el sólido. Esta información es esencial para evaluar la afinidad del adsorbente hacia el compuesto objetivo y para poder hacer posible el proceso del escalado

(Freundlich, 1926). Se suele representar gráficamente mediante las denominadas isothermas de adsorción entre el adsorbente y adsorbato a una temperatura constante, es decir relacionan la masa de adsorbato por unidad de masa de adsorbente (q_e) con la concentración de adsorbato en disolución una vez alcanzadas las condiciones de equilibrio (C_e). En este sentido, como requisito previo del modelado matemático de un proceso dinámico de adsorción de cara al escalado del proceso, la elección del tipo de isoterma es determinante. Debido a la complejidad de la estructura del adsorbente y la interacción con el soluto, las isothermas pueden presentar diversas formas. Una de las clasificaciones más empleadas en la descripción cualitativa y carente de formalismo matemático de las isothermas de adsorción en disolución, es la propuesta por Giles et al. (Giles *et al.*, 1960), según la cual, las isothermas se pueden clasificar en cuatro tipos dependiendo del tramo inicial de la curva y denominadas atendiendo a su forma como S, L, H y C. A su vez cada tipo se divide en 5 subgrupos (1-4 y mx) dependiendo del tramo final de la curva y aluden al grado de recubrimiento superficial (Figura 3.6). La clasificación de Giles et al., tiene una sólida base teórica que justifica los diferentes tipos de comportamiento identificados y además está contrastada experimentalmente, lo cual le ha permitido alcanzar un amplio respaldo de la comunidad científica desplazando a cualquier otra clasificación de las isothermas de adsorción en disolución.

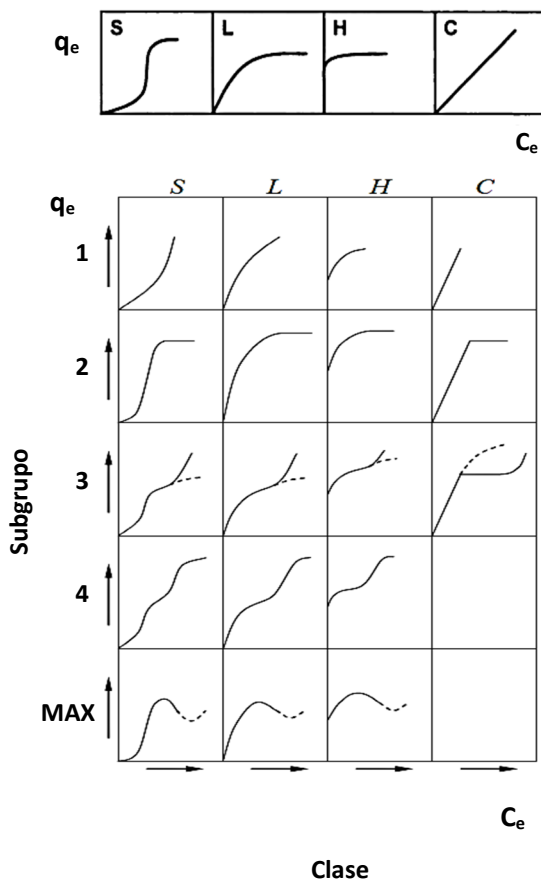


Figura 3.6. Clasificación de las isotermas de adsorción (Giles et al., 1960 y 1974).

Isotermas tipo S: la forma inicial de la isoterma indica que la adsorción se ve favorecida a elevadas concentraciones. En la práctica este tipo de isotermas se dan cuando las moléculas del adsorbato presentan una moderada atracción intermolecular que las lleva a disponerse verticalmente sobre la superficie del adsorbente y encuentra una competencia fuerte por los centros de adsorción con las moléculas de disolvente o de otros adsorbatos. En términos generales ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbato es similar a la interacción soluto-adsorbente.

Isotermas tipo L (tipo Langmuir): la forma inicial de la isoterma indica como a medida que transcurre el proceso de adsorción aumenta la dificultad para que el soluto encuentre centros de adsorción vacantes. Esta forma se observa cuando las moléculas adsorbidas se adsorben horizontalmente o en plano, cuando no existe fuerte competencia por parte del disolvente, o cuando existe fuerte atracción intermolecular entre las moléculas de adsorbato, es decir los iones adsorbidos pueden haberse asociado en grupos muy grandes antes de que tenga lugar la adsorción. En la práctica son las más habituales describiendo una gran cantidad de sistemas. En términos generales ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es dominante.

Isotermas tipo H (alta afinidad): son un caso especial de la isoterma tipo L en las que el soluto tiene elevada afinidad por el adsorbente, dándose la adsorción total en el caso de disoluciones diluidas. Este tipo de isotermas se dan para adsorbatos de elevado peso molecular como micelas iónicas o especies poliméricas. En términos generales ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es muy fuerte.

Isotermas tipo C (o de reparto constante): presentan una forma lineal, es decir un reparto lineal entre la cantidad de soluto adsorbido y la concentración de este en la disolución de equilibrio, hasta alcanzar la capacidad máxima de adsorción, donde se produce un cambio brusco a un tramo horizontal. Esta forma se observa cuando el adsorbato presenta mayor afinidad por el adsorbente que por el disolvente y además es capaz de penetrar en zonas inaccesibles al disolvente.

En relación con los subgrupos; las curvas del subgrupo 1 representan sistemas en los que la monocapa no se ha completado, probablemente como consecuencia de dificultades experimentales. El subgrupo 2 y siguientes se identifican con el llenado de la monocapa. El desarrollo de la segunda capa corresponde al subgrupo 4. En esta segunda capa el adsorbato se deposita

sobre la monocapa formada sobre la superficie del adsorbente. Las fuerzas que generan la segunda capa y siguientes son generalmente más débiles que las de la monocapa. En el subgrupo mx se alcanza un punto en el cual las interacciones tipo van der Waals adsorbato-adsorbato sobrepasan las interacciones de tipo adsorbato-adsorbente, de manera que parte del adsorbato retenido se desorbe de la superficie (Giles *et al.*, 1960; Giles *et al.*, 1974).

Los modelos de adsorción proporcionan una idea del mecanismo de adsorción, de las propiedades de la adsorbente y del grado de afinidad, a través de sus parámetros de ajuste teniendo en cuenta los supuestos termodinámicos en los que se basan. Con el tiempo se han ido formulando una amplia variedad de modelos de isothermas de equilibrio formulados en base a diferentes asunciones. Malek y Farooq (Malek y Farooq, 1996) sugirieron la formulación de isothermas en base i) al equilibrio dinámico entre las etapas de adsorción y desorción, ii) al equilibrio termodinámico entre fases y especies y iii) a la teoría de potencial de adsorción. Sin embargo, una tendencia interesante en el modelado de isothermas es la derivación en más de un enfoque, lo que conlleva a la diferencia en la interpretación física de los parámetros del modelo. A pesar de que en las últimas décadas se han desarrollado varios modelos de isothermas, está claro que ninguno de ellos se ajusta bien a todos los casos y, por lo tanto, la mejor forma de determinar la isoterma de un proceso de adsorción es a través del contraste con los datos experimentales (Srivastava *et al.*, 2006; Foo y Hammed, 2010; Xu *et al.*, 2013).

En relación con los sistemas sólido-líquido, los modelos teóricos más comúnmente utilizados para describir el equilibrio de adsorción se basan en modelos termodinámicos y semiempíricos. Los modelos termodinámicos se obtienen a partir de modelos teóricos de adsorción dependiendo de las propiedades termodinámicas tanto del adsorbente como de la fase líquida,

mientras que los modelos semiempíricos se obtienen al ajustar los datos experimentales a funciones matemáticas concretas, y en ocasiones pueden presentar una base termodinámica. Entre los modelos termodinámicos se encuentran las isothermas de Henry, Langmuir o Toth y entre los modelos semiempíricos se encuentran isothermas como la de Freundlich, Prausnitz o BET.

En general, se puede esperar que la calidad del ajuste de datos experimentales aumente con el número creciente de parámetros. Sin embargo, un mayor número de parámetros hace que las ecuaciones sean más complejas y complican su aplicación en modelos de adsorción (García Asenjo, 2014; Saiz Conde, 2015; Neto *et al.*, 2016; Ayawei *et al.*, 2017). Por lo tanto, el número de parámetros ideal debe ser lo más bajo posible, mostrando un compromiso entre el número de parámetros y la dificultad de su resolución. En la Tabla 3.1 se muestra la clasificación más empleada de los principales modelos de isothermas aplicables a sistemas en fase líquida, en función del número de parámetros de ajuste (Foo y Hameed, 2010; Malamis y Katsou, 2013; Ayawei *et al.*, 2017; Al-Ghouti y Da'ana, 2020).

Tabla 3.1. Clasificación de las isotermas de equilibrio.

Modelo de isoterma	Ecuación	Parámetros	Comentarios
Modelos de un parámetro			
Henry	$q_e = K_{HE} C_e$	q_e (mg kg ⁻¹) cantidad de soluto adsorbido en el sólido en el equilibrio. K_{HE} (L Kg ⁻¹) constante de Henry. C_e (mg L ⁻¹) concentración soluto en el equilibrio.	Modelo lineal de un parámetro que describe la adsorción del adsorbato a concentraciones relativamente bajas.
Modelos de dos parámetros			
Langmuir	$q_e = \frac{q_m C_e}{1 + K_{Lang} C_e}$	q_e (mg kg ⁻¹) cantidad de soluto adsorbido en el sólido en el equilibrio. K_{Lang} (L mg ⁻¹) constante de Langmuir. C_e (mg L ⁻¹) concentración soluto en el equilibrio. q_m (mg kg ⁻¹) capacidad máxima de adsorción del sólido adsorbente.	Describe de forma cuantitativa la formación de una monocapa de adsorbato en la superficie externa del adsorbente, así como la existencia de una capacidad máxima de adsorción cuando se cubre por completo el adsorbente.
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	q_e (mg kg ⁻¹) cantidad de soluto adsorbido en el sólido en el equilibrio. K_F (L mg ⁻¹) constante de Freundlich. C_e (mg L ⁻¹) concentración de soluto en la fase líquida una vez alcanzado el equilibrio. $1/n$ (-) intensidad de adsorción.	Modelo aplicable a procesos de adsorción que tienen lugar en superficies heterogéneas. Su expresión tiene en cuenta la heterogeneidad superficial y la distribución exponencial de los centros activos y sus energías.
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$	q_e (mg kg ⁻¹) cantidad de soluto adsorbido en el sólido en el equilibrio. b_T (J mol ⁻¹) constante de la isoterma de Temkin. A_T (L kg ⁻¹) constante de enlace en el equilibrio. C_e (mg L ⁻¹) concentración de soluto en la fase líquida una vez alcanzado el equilibrio.	Modelo que tiene en cuenta los efectos de las interacciones indirectas adsorbato/adsorbato en los procesos de adsorción. Asume que la energía de adsorción de todas las moléculas en la capa disminuye de forma lineal como resultado del recubrimiento de la superficie.

Tabla 3.1. Modelos de isotermas de equilibrio (continuación).

Modelo de isoterma	Ecuación	Parámetros	Comentarios
Modelos de dos parámetros			
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_s e^{-K\epsilon^2}$	q_e (mg kg ⁻¹) cantidad de soluto adsorbido en el sólido en el equilibrio. q_s (mg kg ⁻¹) capacidad teórica de saturación del adsorbente. K (-) fuerza de adsorción. ϵ (-) potencial de adsorción o Polanyi).	Modelo semiempírico donde el fenómeno de adsorción sigue un mecanismo de relleno de poros. Se trata de un modelo dependiente de la temperatura que solo es aplicable para un rango intermedio de concentraciones del adsorbato.
Flory-Huggins	$\frac{\theta}{C_0} = K_{FH}(1 - \theta)^{n_{FH}}$	Θ (-) grado de recubrimiento de la superficie. C_0 (mg L ⁻¹) concentración inicial del adsorbato. K_{FH} (L kg ⁻¹) constante de equilibrio de Flory-Huggins. n_{FH} (-) exponente del modelo de Flory-Huggins.	El modelo de isoterma de Flory-Huggins describe la naturaleza del proceso de adsorción con respecto a la viabilidad y espontaneidad del proceso.
Hills	$q_e = \left(\frac{q_{SH} \cdot C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}} \right)$	q_e (mg kg ⁻¹) Cantidad de soluto adsorbido en el sólido en el equilibrio. q_{SH} (mg L ⁻¹) saturación máxima de adsorción. C_e (mg L ⁻¹) concentración de soluto en la fase líquida una vez alcanzado el equilibrio. n_H (-) coeficiente de cooperatividad de las fuerzas de interacción. K_D (-) constante de la isoterma de Hills.	Este modelo describe la unión de diferentes especies en sustratos homogéneos. Supone que la adsorción es un fenómeno cooperativo, donde la capacidad de unión al ligando en un determinado centro activo de la macromolécula puede influir en otros centros activos de la misma.

Tabla 3.1. Modelos de isotermas de equilibrio (continuación).

Modelo de isoterma	Ecuación	Parámetros	Comentarios
Modelos de dos parámetros			
Halsey	$q_e = e^{\frac{1/n_H}{[\ln K_H - \ln C_e]}}$	q_e (mg kg ⁻¹) cantidad de soluto adsorbido en el sólido en el equilibrio. n_H (-) coeficiente de cooperatividad de las fuerzas de interacción. K_H (-) constante de Halsey. C_e (mg L ⁻¹) concentración de metal en la fase líquida en el equilibrio.	Se utiliza para estudiar la adsorción multicapa a una distancia de la superficie relativamente grande
Scatchard	$\frac{q_e}{C_e} = K_S(Q_S^0 - q_e)$	q_e (mg kg ⁻¹) cantidad de metal adsorbido en el equilibrio C_e (mg L ⁻¹) concentración de metal en la fase líquida en el equilibrio K_S (L kg ⁻¹) constante de adsorción de la isoterma de Scatchard Q_S^0 (mg kg ⁻¹) capacidad máxima de adsorción en la monocapa	Representa situaciones cercanas al modelo de Langmuir y su forma está relacionada las interacciones adsorbente-adsorbato.
Jovanovich	$q_e = q_m(1 - e^{K_J C_e})$	q_e (mg kg ⁻¹) cantidad de soluto adsorbido en el sólido en el equilibrio. q_m (mg kg ⁻¹) capacidad máxima de adsorción del sólido adsorbente. K_J (-) constante de Jovanovich. C_e (mg L ⁻¹) concentración de soluto en la fase líquida en el equilibrio.	Comparte las asunciones de la isoterma de Langmuir añadiendo además la posibilidad de que existan interacciones mecánicas entre adsorbato y adsorbente.

Tabla 3.1. Modelos de isotermas de equilibrio (continuación).

Modelo de isoterma	Ecuación	Parámetros	Comentarios
Modelos de dos parámetros			
BET	$q_e = \frac{q_e C_{\text{BET}} C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (C_{\text{BET}} - 1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right] \left[1 + (C_{\text{BET}} - 1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]}$	<p>q_e (mg kg⁻¹) cantidad de soluto adsorbido en el sólido en el equilibrio.</p> <p>C_{BET} (L mg⁻¹) constante de la isoterma que explica la energía de interacción con la superficie.</p> <p>C_e (mg L⁻¹) concentración de soluto en la fase líquida una vez alcanzado el equilibrio.</p> <p>C_s (mg L⁻¹) constante de la isoterma que representa la concentración de saturación en la monocapa del adsorbato.</p>	<p>Se considera una forma especial del modelo Langmuir. Tiene las mismas asunciones que se aplican en el modelo de Langmuir y añade además otras condiciones como considerar la misma energía de adsorción en la segunda capa, la tercera y en capas superiores.</p>

Tabla 3.1. Modelos de isotermas de equilibrio (continuación).

Modelo de isoterma	Ecuación	Parámetros	Comentarios
Modelos de tres parámetros			
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$	<p>q_e (mg kg⁻¹) cantidad de soluto adsorbido en el sólido en el equilibrio.</p> <p>K_R (L g⁻¹) constante de la isoterma de Redlich–Peterson.</p> <p>C_e (mg L⁻¹) concentración de soluto en la fase líquida una vez alcanzado el equilibrio.</p> <p>a_R (mg⁻¹) parámetro constante.</p> <p>g (-) exponente cuyo valor varía entre 0 y 1.</p>	Modelo empírico de tres parámetros. Combina elementos tanto de las ecuaciones de Langmuir como de las de Freundlich; por lo tanto, el mecanismo de adsorción es una combinación entre ambos y no sigue la adsorción ideal en la monocapa.
Toth	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$	<p>q_e (mg kg⁻¹) cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio.</p> <p>C_e (mg L⁻¹) concentración de soluto en la fase líquida una vez alcanzado el equilibrio.</p> <p>K_T (mg Kg⁻¹) constante de la isoterma de Toth.</p> <p>a_T (L mg⁻¹) constante de la isoterma de Toth.</p> <p>t (-) constante de la isoterma de Toth.</p>	La isoterma de Toth es una modificación empírica de la ecuación de Langmuir desarrollada con el objetivo de reducir el error entre los datos experimentales y los obtenidos mediante la ecuación de equilibrio. Este modelo es útil a la hora de describir sistemas heterogéneos de adsorción.
Sips	$q_e = \frac{K_S C_e^{\beta_s}}{1 + a_S C_e^{\beta_s}}$	<p>q_e (mg kg⁻¹) cantidad de soluto adsorbido en el sólido en el equilibrio.</p> <p>K_S (L kg⁻¹) constante del modelo de Sips.</p> <p>β_s (-) exponente del modelo de Sips.</p> <p>a_s (L mg⁻¹) constante de la isoterma de Sips.</p> <p>C_e (mg L⁻¹) concentración de soluto en la fase líquida una vez alcanzado el equilibrio.</p>	Combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich planteada para predecir la heterogeneidad de los sistemas de adsorción, así como para evitar las limitaciones asociadas con el aumento de las concentraciones del modelo de Freundlich.

Tabla 3.1. Modelos de isotermas de equilibrio (continuación).

Modelo de isoterma	Ecuación	Parámetros	Comentarios
Modelos de tres parámetros			
Khan	$q_e = \frac{q_s b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{a_K}}$	<p>q_e (mg kg⁻¹) cantidad de soluto adsorbido en el sólido en el equilibrio.</p> <p>b_K (-) constante de la isoterma de Khan.</p> <p>C_e (mg L⁻¹) concentración de soluto en la fase líquida una vez alcanzado el equilibrio.</p> <p>a_K (-) exponente del modelo de Khan.</p>	Es un modelo de adsorción general que surge de una combinación de los modelos de Freundlich y Langmuir y que fue propuesto para describir la adsorción de adsorbato a partir de disoluciones puras. El desarrollo de este modelo se realizó para la adsorción de sistemas mono y multicomponente.
Modelos de cuatro parámetros			
Fritz-Schlunder	$q_e = \frac{q_{mFS} K_{FS} C_e}{1 + q_m C_e^{MFS}}$	<p>q_e (mg kg⁻¹) cantidad de soluto adsorbido en el sólido en el equilibrio.</p> <p>q_{mFS} (mg kg⁻¹) capacidad máxima de adsorción de Fritz-Schlunder.</p> <p>K_{FS} (mg Kg⁻¹) constante de equilibrio de Fritz-Schlunder.</p> <p>C_e (mg L⁻¹) concentración de metal en la fase líquida una vez alcanzado el equilibrio.</p> <p>MFS (-) exponente del modelo de Fritz-Schlunder.</p>	Ecuación empírica del tipo Langmuir-Freundlich a la que se puede ajustar un amplio rango de resultados experimentales debido al alto número de coeficientes en la isoterma.
Weber-Van Vliet	$C_e = P_1 q_e^{(P_2 q_e^{P_3} + P_4)}$	<p>C_e (mg L⁻¹) concentración de metal en la fase líquida una vez alcanzado el equilibrio</p> <p>q_e (mg kg⁻¹) cantidad de soluto adsorbido en el sólido en el equilibrio.</p> <p>P_1 (-), P_2 (-), P_3 (-), P_4 (-) parámetros de la isoterma.</p>	Relación empírica con cuatro parámetros que fue propuesta por Weber y Van Vliet para describir datos de equilibrio para un rango amplio de sistemas de adsorción.

Tabla 3.1. Modelos de isotermas de equilibrio (continuación).

Modelo de isoterma	Ecuación	Parámetros	Comentarios
Modelos de cuatro parámetros			
Baudu	$C_e = P_1 q_e^{(P_2 q_e^{P_3} + P_4)}$	q_e (mg kg ⁻¹) cantidad de soluto adsorbido en el sólido en el equilibrio. q_m (mg kg ⁻¹) capacidad máxima de adsorción del sólido adsorbente. C_e (mg L ⁻¹) concentración de soluto en la fase líquida una vez alcanzado el equilibrio. b_0 (-) constante de equilibrio. x (-), y (-) parámetros de Baudu.	El modelo de Bauder es una modificación de la isoterma de Langmuir, ya que se observó que al estimar los parámetros de la ecuación de Langmuir mediante medidas tangenciales y a diferentes concentraciones en el equilibrio, los parámetros no se mantenían constantes en un rango amplio.
Marczewski - Jaroniec	$q_e = q_{MMJ} \left(\frac{(K_{MJ} C_e)^{n_{MJ}}}{1 + (K_{MJ} C_e)^{n_{MJ}}} \right)^{M_{MJ}/n_{MJ}}$	q_e (mg kg ⁻¹) cantidad de metal adsorbido en el equilibrio q_{MMJ} (mg kg ⁻¹) capacidad máxima de adsorción del sólido adsorbente en el modelo de Marczewski–Jaroniec. K_{MJ} (mg L ⁻¹) describe la difusión en la trayectoria de mayor energía de adsorción. C_e (mg L ⁻¹) concentración de soluto en la fase líquida una vez alcanzdo el equilibrio. n_{MJ} (-) describe la difusión en la trayectoria de menor energía de adsorción.	Este modelo se conoce también como la ecuación general de Langmuir de cuatro parámetros. Su uso se recomienda basándose en la suposición de una isoterma local de Langmuir y una distribución de energías en los centros activos del adsorbente.

Tabla 3.1. Modelos de isotermas de equilibrio (continuación).

Modelo de isoterma	Ecuación	Parámetros	Comentarios
Modelos de cinco parámetros			
Fritz-Schluder	$q_e = \frac{q_{mFS} K_1 C_e^{\alpha_{FS}}}{1 + K_2 C_e^{\beta_{FS}}}$	<p>q_e cantidad de soluto adsorbido en el sólido en el equilibrio.</p> <p>q_{mFS} capacidad máxima de adsorción de Fritz-Schlunder.</p> <p>$K_1, K_2, \alpha_{FS}, \beta_{FS}$ parámetros de Fritz-Schlunder.</p>	Fritz y Schlunder desarrollaron un modelo empírico de cinco parámetros que es capaz de simular de manera precisa las variaciones del modelo en un amplio rango de concentraciones.

Los modelos de isothermas de adsorción que se utilizan con más frecuencia para describir el equilibrio en sistemas de adsorción sólido – líquido a una temperatura constante determinada son el modelo de isoterma lineal, conocido también como modelo de Henry por su parecido con la ley de Henry, la isoterma de Langmuir y la isoterma de Freundlich (Saiz *et al.*, 2014).

Isoterma de Langmuir

La teoría de Langmuir fue el primer modelo que se propuso y describe de forma cuantitativa la formación de una monocapa de adsorbato en la superficie externa del adsorbente, así como la existencia de una capacidad máxima de adsorción cuando se cubre por completo el adsorbente (Chen *et al.*, 2009; Elmorsi, 2011). Este modelo supone que al estar la monocapa saturada de moléculas de adsorbato, estas no pueden migrar a través de la superficie del adsorbente. La teoría de Langmuir también asume una superficie homogénea de adsorbente desde el punto de vista energético (afinidad uniforme de todos los sitios de enlaces para adsorberse sin interacciones entre moléculas de adsorbato) (Foo y Hameed, 2010; Ghouti y Da'ana, 2020). Aunque la ecuación de Langmuir fue originalmente derivada a partir de consideraciones cinéticas, posteriormente se dedujo a partir de consideraciones de tipo termodinámico y de la mecánica estadística (Langmuir, 1918).

Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es una ecuación empírica que se desarrolló originalmente para casos en los que la superficie del adsorbente no fuera homogénea, tal y como supone la isoterma de Langmuir. Se trata de la primera ecuación que se aplicó de manera satisfactoria a sistemas sólido – líquido y gracias a su sencillez es la más recomendable en modelos cinéticos (Freundlich, 1926). Al no partir del supuesto de la formación de una

monocapa de adsorción, este modelo predice una adsorción infinita asumiendo que q_e puede aumentar de forma indefinida a medida que la concentración en el equilibrio, C_e , aumenta (Ghouti y Da'ana, 2020). Esta hipótesis no se corresponde con la realidad, ya que siempre habrá un determinado momento en el que el adsorbente se sature y será el momento en el que se ha alcanzado el equilibrio. Por tanto, la isoterma de Freundlich no se puede considerar válida para altas concentraciones de soluto en el equilibrio ya que presenta el inconveniente de que no cumple la ley de Henry a concentraciones muy bajas. A la hora de obtener la expresión matemática se asume también que la energía de adsorción crece de manera exponencial a medida que esta avanza, lo cual difiere con el modelo de Langmuir donde se asume que la energía es constante e igual para todos los sitios de adsorción (Montgomery, 1985; Chen *et al.*, 2009).

Hinz (Hinz, 2001) utilizó una serie de criterios matemáticos que permitieron identificar la clasificación realizada por Giles *et al.* (Giles *et al.*, 1960 y 1974) con los diferentes modelos de isotermas descritos en la bibliografía. Para ello describió matemáticamente la curvatura convexa o cóncava, la pendiente a baja concentración, el comportamiento asintótico a alta concentración de solución o con una concentración de adsorción alta y el número de mesetas y puntos de inflexión. Según este planteamiento Hinz, determinó que la isoterma de Langmuir se corresponde con la isoterma L (subgrupo 2) y la isoterma de Freundlich se corresponde con la isoterma L (subgrupo 1) y H (subgrupo 1) de Giles.

3.3.2. Descripción experimental y teórica del equilibrio de adsorción del sistema $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600

Los resultados de viabilidad han permitido seleccionar a la resina PurometTM MTS9600 como el agente quelante que mejor se adapta para llevar a cabo la separación selectiva de níquel y cobre de residuos líquidos en condiciones de pH ácido, en torno a 2,0, y en presencia de altas concentraciones de hierro ($\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$). Posteriormente, en una primera parte se han llevado a cabo experimentos de equilibrio de disoluciones sintéticas monocomponente de níquel y cobre. En una segunda fase se han realizado experimentos de equilibrio empleando los ácidos agotados objeto de estudio pudiendo así evaluar la influencia de la matriz en el equilibrio de adsorción. En este caso el objetivo es determinar el modelo de equilibrio capaz de describir el proceso de adsorción de los sistemas $\text{Ni}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600 y $\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600. En la Tabla 3.2 se muestran las condiciones experimentales empleadas para la realización de los experimentos de equilibrio de ambos sistemas. Los experimentos parten de un volumen inicial de muestra de 20 mL. El procedimiento experimental empleado está descrito en el Capítulo 2 apartado 2.3.1.

Tabla 3.2. Condiciones experimentales de los experimentos de equilibrio.

	Disolución sintética	Disolución real
Fase acuosa alimentación monocomponente de Ni ⁺²	≈ 9.000 mg L ⁻¹	Tabla 2.1 (Capítulo 2)
Fase acuosa alimentación monocomponente de Cu ⁺²	≈ 3.000 mg L ⁻¹	
Relación Sólido/Líquido (S/L) monocomponente de Ni ⁺² (g mL ⁻¹)	1/10; 3/20; 1/5; 1/4; 3/10; 7/20; 2/5; 1/2; 3/5; 7/10; 4/5	
Relación Sólido/Líquido (S/L) monocomponente de Cu ⁺² (g mL ⁻¹)	1/60; 1/40; 1/30; 1/24; 1/20; 7/120; 1/15	
Relación Sólido/Líquido (S/L) disoluciones reales. Estudio del equilibrio del Ni ⁺² (g mL ⁻¹)	3/20; 1/5; 1/4; 3/10; 2/5; 1/2; 3/5; 7/10; 4/5	
Relación Sólido/Líquido (S/L) disoluciones reales. Estudio del equilibrio del Cu ⁺² (g mL ⁻¹)	1/300; 1/120; 1/60; 1/40; 1/30; 3/80; 1/32; 1/24; 7/160; 1/20; 7/120; 1/15; 3/40	
Condiciones de agitación	4,0 h – 200 rpm	
pH _{inicial}	2,0	

En las Figuras 3.7 y 3.8 se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de equilibrio. En estas figuras se representa la masa de níquel y cobre por unidad de masa de resina (q_e , calculada a partir de la ecuación 2.2 del Capítulo 2) frente a la concentración de níquel y cobre en disolución una vez alcanzadas las condiciones de equilibrio (C_e), tanto para los experimentos realizados con aguas sintéticas como con el residuo líquido o aguas reales. En la Figura 3.7 las líneas continuas corresponden a las isothermas predichas con el modelo de Freundlich para describir el equilibrio del níquel y en la Figura 3.8, correspondiente al cobre, las líneas continuas representan los datos predichos mediante la isoterma de Langmuir. Los experimentos realizados con aguas sintéticas se realizan de forma independiente para cada uno de los iones metálicos, es decir con disoluciones monocomponente. Los

experimentos fueron realizados por duplicado. Se calculó el error absoluto porcentual para ambas curvas, siendo menor de un 2%. Ambos errores quedan reflejados en las Figuras 3.7 y 3.8.

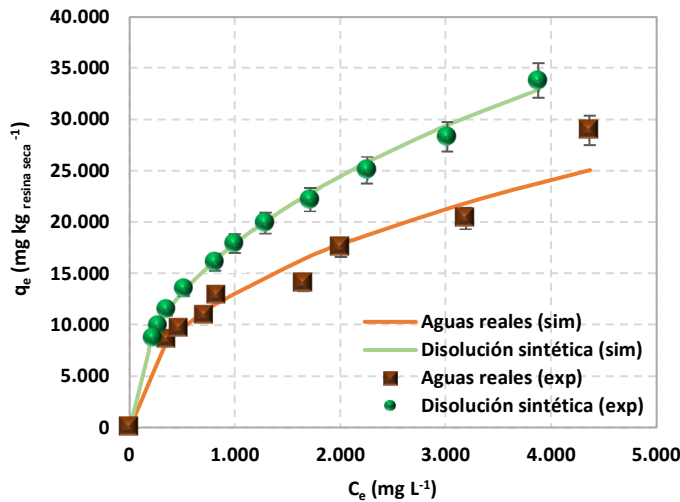


Figura 3.7. Isothermas de adsorción del sistema Ni^{+2} /Puomet™ MTS9600 de disoluciones sintéticas y reales ($T=298\text{ K}$; $\text{pH}_{\text{inicial}}=2,0$).

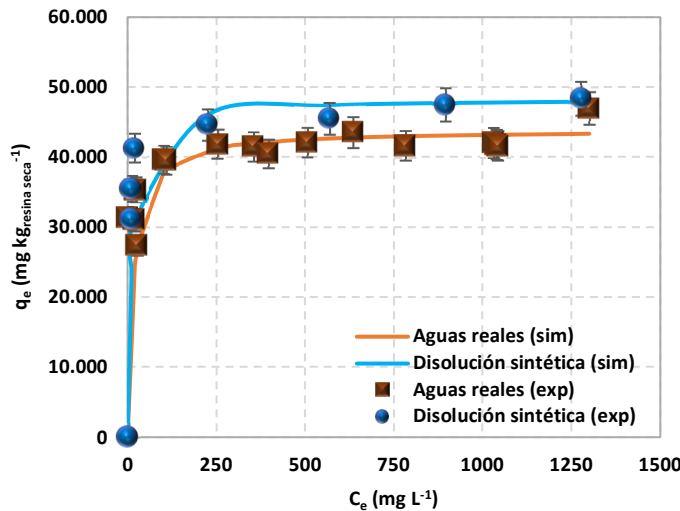


Figura 3.8. Isothermas de adsorción del sistema Cu^{+2} /Puomet™ MTS9600 de disoluciones sintéticas y reales ($T=298\text{ K}$; $\text{pH}_{\text{inicial}}=2,0$).

Como se observa en la Figura 3.7, la concentración de equilibrio en el sólido en el sistema Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600 muestra un comportamiento creciente alcanzando valores hasta 35.000 y 30.000 mg de níquel por kg de resina seca cuando se emplean disoluciones sintéticas y disoluciones reales respectivamente. Según la clasificación de Giles et al., (Giles *et al.*, 1960) descrita en el apartado 3.3.1, la isoterma de este sistema es del tipo L subgrupo 1, cuya forma indica como a medida que transcurre el proceso de adsorción aumenta la dificultad para que el soluto encuentre centros activos vacantes, posiblemente debido a que las moléculas adsorbidas se disponen horizontalmente o en plano sobre la superficie de la resina, minimizando la disponibilidad del número de centros activos o cuando existe fuerte atracción intermolecular entre las moléculas de adsorbato, fuertemente dependiente de la fuerza iónica del medio (Giles *et al.*, 1974). La fuerza iónica puede interferir en el proceso de adsorción modificando la superficie del material adsorbente como consecuencia de la agregación de los iones de la disolución, disminuyendo con ello los huecos de adsorción disponibles (Sengupta *et al.*, 1991). Este fenómeno se observa en función de los dos tipos de disoluciones con los que se ha llevado a cabo la experimentación, disoluciones sintéticas monocomponente con una fuerza iónica entre 0,1 – 0,3 mol Kg^{-1} y disoluciones reales con una fuerza iónica mayor de 2,5 mol Kg^{-1} . La adsorción de níquel es mayor en el caso de las disoluciones sintéticas, viéndose más acusada la influencia de la matriz a medida que la concentración en el equilibrio de la fase líquida aumenta (Shipley *et al.*, 2009).

Con relación al cobre, la Figura 3.8 muestra como los datos obtenidos en el sistema Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600 representan un equilibrio de adsorción muy favorable, especialmente a bajos niveles de concentración inicial de cobre, lo que confirma la afinidad de la resina por este metal, siendo la capacidad máxima de adsorción de 47.000 mg de cobre por $\text{kg}_{\text{resina seca}}$ para

una concentración de cobre en el equilibrio de 200 mg L^{-1} . La capacidad máxima obtenida experimentalmente está dentro del rango de valores aportados por el suministrador de la resina Puromet™ MTS9600. La mínima concentración de cobre en el equilibrio se encuentra alrededor de 10 mg L^{-1} , siendo la concentración en el sólido de $30.000 \text{ mg kg}_{\text{resina seca}}^{-1}$. En el caso del sistema Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600, la mínima concentración de níquel es diez veces mayor, alrededor de 200 mg L^{-1} , alcanzando una concentración en el sólido de $9.000 \text{ mg kg}_{\text{resina seca}}^{-1}$. Estos datos confirman la afinidad de la resina por el cobre frente al níquel. Su forma física indica que se trata de una isoterma del tipo L subgrupo 2 según la clasificación de Giles et al. (Giles *et al.*, 1960). En ambos casos estos valores se confirman trabajando tanto con disoluciones sintéticas monocomponente como con disoluciones reales. En términos generales, si se comparan los datos de equilibrio obtenidos para los dos escenarios, se observa como la adsorción de cobre se ve ligeramente afectada por la presencia de otros metales, posiblemente por los iones metálicos níquel y el hierro, dado que son los que se encuentran en mayor concentración en relación al resto, no teniendo influencia la fuerza iónica como en el caso del níquel, lo que puede justificarse en base a la diferencia de las constantes de estabilidad para la complejación de cobre y níquel con los grupos bispicolilamina de la resina Puromet™ MTS9600 a valores de pH mayores de 2,0. En la bibliografía se encuentran trabajos que confirman la afinidad preferente de este tipo de resinas hacia el cobre frente al níquel, tal y como se puede observar teniendo en cuenta las constantes de formación de los complejos níquel/cobre con resinas quelantes bispicolilamina. Autores como Romary et al., (Romary *et al.*, 1968) determinaron experimentalmente las constantes de formación de cobre y níquel con iones quelantes bispicolilamina en 0,1 M de KNO_3 a pH menores de 2,0, obteniéndose valores de K de $2,0 \times 10^9$ y $5,0 \times 10^8$; respectivamente; Grinstead (Grinstead, 1984b) también determinó las constantes de adsorción para el cobre y el níquel en

disoluciones en medio sulfato con resinas quelantes funcionalizadas con bispicolilamina a un pH de equilibrio de 2,0. Estos valores fueron de $1,3 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$ para el cobre y de $3,8 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$ para el níquel. También en medio sulfato Sirola et al., 2008 obtuvieron constantes de adsorción del mismo orden tanto para el cobre, $2,0 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$, como para el níquel, $4,0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$. En disoluciones concentradas de ácido clorhídrico Diniz et al., (Diniz et al., 2002) obtuvieron valores de la constante de adsorción K (L mol^{-1}) para cobre y para el níquel con resinas quelantes bispicolilamina, con valores en torno a $3,0 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1}$ y $5,0 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$, respectivamente, para un pH de equilibrio alrededor de 2,0.

El pH de los experimentos de equilibrio descendió ligeramente hasta 1,8 debido a los protones que liberan los grupos bispicolilamina de la resina durante la formación del complejo con los iones metálicos níquel y cobre presentes en la disolución. En la Figura 3.9 se muestra una imagen de los experimentos de equilibrio durante el proceso de agitación en rotatorio. La imagen corresponde a diferentes relaciones S/L realizadas con aguas reales y con disoluciones sintéticas.

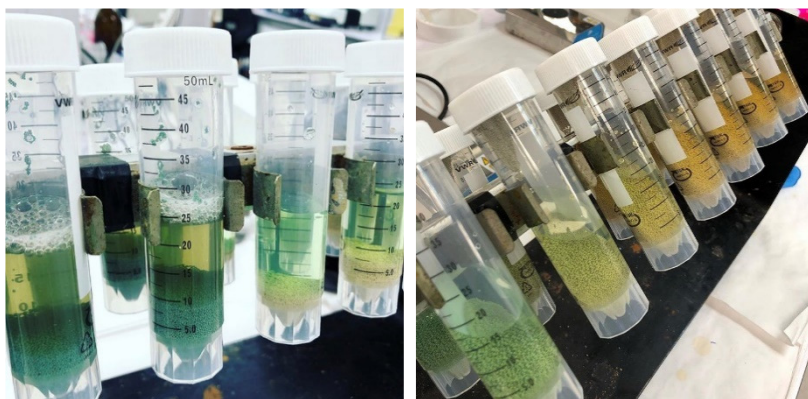


Figura 3.9. Imagen de los experimentos de equilibrio durante su proceso de agitación en rotatorio.

Ajuste de los datos experimentales a modelos de isotermas

Como se describe en el apartado 3.3.1, existen diversos modelos teóricos para la descripción de las isotermas de adsorción, que difieren entre sí en las hipótesis de partida y en el número de parámetros característicos de cada uno de ellos, y que tienen como base la descripción matemática de los tipos de isotermas descritos por Giles et al. (Giles *et al.*, 1960).

En base a los resultados experimentales de los datos de equilibrio de los sistemas Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600 y Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600, y a su discusión sobre el tipo de isotermas, se propuso el ajuste a los modelos de isotermas de Freundlich y Langmuir. En la Tabla 3.3 se muestran los valores de los parámetros específicos obtenidos mediante el ajuste a las isotermas de Freundlich y de Langmuir tanto para el níquel como para el cobre en disoluciones sintéticas y aguas reales, además los valores de los coeficientes de regresión r^2 como prueba de la bondad de los ajustes.

Como se muestra en la Tabla 3.3, las disoluciones reales se ajustaron a los modelos de equilibrio de Freundlich para el níquel y de Langmuir para el cobre con valores del parámetro de ajuste r^2 superiores a 0,95. En las Figuras 3.7 y 3.8 se muestra mediante líneas el ajuste de los datos de equilibrio de níquel y cobre, tanto en disolución sintéticas como en las aguas reales (residuo líquido), a dichas isotermas. La interpretación teórica de la isoterma de Langmuir (isoterma L subgrupo 2) permite describir una adsorción preferencial del cobre sobre la superficie de la resina siguiendo un modelo de monocapa mientras que la adsorción del níquel (isoterma de Freundlich/isoterma L subgrupo 1) está limitada por la captación del cobre. Sin embargo, cuando se utilizan los modelos de Langmuir y de Freundlich para ajustar los resultados experimentales de níquel y cobre respectivamente, el

ajuste empeora, lo que está en consonancia con la interpretación física de cada uno de estas isothermas y con su comportamiento experimental.

Tabla 3.3. Parámetros de equilibrio del sistema Ni^{+2}/Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600 tras el ajuste a las isothermas de Langmuir y Freundlich.

Parámetros	Modelo Freundlich		
	K_F	$1/n$	r^2
Fase acuosa alimentación monocomponente de Ni^{+2}	810 ± 46	$0,45 \pm 2,5 \times 10^{-2}$	0,99
Fase acuosa alimentación monocomponente de Cu^{+2}	$29.851,78 \pm 2.945$	$0,07 \pm 2 \times 10^{-3}$	0,82
Disoluciones reales (Ni^{+2})	645 ± 38	$0,44 \pm 2,6 \times 10^{-2}$	0,95
Disoluciones reales (Cu^{+2})	$9,76 \times 10^{-38} \pm 3,0 \times 10^{-39}$	$8,62 \pm 1,15$	0,76
Parámetros	Modelo Langmuir		
	q_m	K_{Lang}	r^2
Fase acuosa alimentación monocomponente de Ni^{+2}	33.333 ± 1.825	$1,15 \times 10^{-3} \pm 3,9 \times 10^{-3}$	0,96
Fase acuosa alimentación monocomponente de Cu^{+2}	43.860 ± 2.193	$6,3 \times 10^{-2} \pm 3,2 \times 10^{-3}$	0,99
Disoluciones reales (Ni^{+2})	33.333 ± 1.825	$6,79 \times 10^{-4} \pm 4,7 \times 10^{-3}$	0,87
Disoluciones reales (Cu^{+2})	48.309 ± 2.657	$9,1 \times 10^{-2} \pm 5,0 \times 10^{-3}$	0,99

q_m ($mg \text{ kg}_{resina \text{ seca}}^{-1}$); K_F ($mg \text{ kg}_{resina \text{ seca}}^{-1} (L \text{ mg}^{-1})^{1/n}$); $1/n$ es adimensional; K_{Lang} ($L \text{ mg}^{-1}$).

Con el objetivo de corroborar tanto las isothermas como los parámetros determinados fruto del ajuste, los resultados obtenidos se compararon con diferentes trabajos encontrados en la bibliografía para sistemas de adsorción en los que también se utilizan como adsorbentes resinas quelantes funcionalizadas con los grupos bispicolilamina. Los resultados de la búsqueda se encuentran recogidos en la Tabla 3.4 dónde se muestran los parámetros característicos de cada uno de estos modelos, así como los valores de r^2 utilizados para valorar la bondad del ajuste.

Tabla 3.4. Parámetros de equilibrio encontrados en la bibliografía para sistemas $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ /Bispolilamina tras el ajuste a las isotermas de Langmuir y Freundlich ($q_m(\text{mg Kg}_{\text{resina seca}}^{-1})$; $K_F(\text{mg Kg}_{\text{resina seca}}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$; $1/n$ adimensional; $K_{\text{Lang}}(\text{L mg}^{-1})$).

Resina	Condiciones experimentales	Metales	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich			Referencia
			q _m	K _{Lang}	r ²	K _F	1/n	r ²	
Dowex M4195	Disolución sintética [Ni]=1.000 mg L ⁻¹ ; 1,0 g resina; pH=3,0	Ni ²⁺	94.504	2,5×10 ⁻³	0,99				Mendes y Martins, 2004
Dowex M4195	Disolución sintética [Cu]=31,75–317,5 mg L ⁻¹ ; 1,0 g resina; pH=2,0	Cu ²⁺	101.092	6,0×10 ⁻³	0,99	0,370	0,62	0,99	Gao <i>et al.</i> , 2013
Dowex M4195	Disolución sintética [Ni]=974 mg L ⁻¹ ; Sólido/Líquido 1/5-1/100; pH 2,0	Ni ²⁺	22.720	4,0×10 ⁻³	0,99	28,38	0,33	0,96	Liebenberg <i>et al.</i> , 2013
Dowex M4195	Disolución sintética [Cu]=170,5 mg L ⁻¹ ; 0,1-1,0 g resina; pH=2,0	Cu ²⁺	57.090	3,0×10 ⁻³	0,99	0,39	0,82	0,93	Kołodzyńska <i>et al.</i> , 2014
Lewatit® MonoPlus TP220			94.680	3,0×10 ⁻³	0,99	1,53	0,72	0,98	
Dow XUS43578	Disolución sintética [Cu]=50 – 500 mg L ⁻¹ ; 0,01-0,1 g resina; pH=5,0	Cu ²⁺	1,48	30,70	0,97	6,0×10 ⁻³	0,91	0,81	Edebali y Pehlivan 2016
			Modelo Dubinin - Radushkevich			Modelo Scatchard			
			q _s	ε	r ²	K _s	Q _s	r ²	
			8,19	6,45	0,78	76,8	0,62	0,98	
			Modelo Tempkin						
			b _T	A _T	r ²				
0,25	1,16 10 ⁻⁹	0,92							

Tabla 3.4. Parámetros de equilibrio encontrados en la bibliografía para sistemas Ni^{2+}/Cu^{2+} /Bispolilamina tras el ajuste a las isotermas de Langmuir y Freundlich (q_m (mg Kg_{resina seca}⁻¹); K_F (mg Kg_{resina seca}⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}; 1/n adimensional; K_{Lang} (L mg⁻¹) (continuación).

Resina	Condiciones experimentales	Metales	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich			Referencia
			q_m	K_{Lang}	r^2	K_F	1/n	r^2	
Dowex M4195	Disolución sintética [Cu]=127 – 1.397 mg L ⁻¹ ; 0,1 g resina; pH=3,0	Cu ²⁺	54.009	69,89	0,97	24,15	0,37	0,96	Neto <i>et al.</i> , 2016
Dowex M4195	Disolución sintética [Ni]=29,35 – 234,8 mg L ⁻¹ ; pH 2,0; 0,025 g de resina	Ni ²⁺	74.549	5,9×10 ⁻²	0,99	0,61	0,24	0,95	Zong <i>et al.</i> , 2018
Lewatit® MonoPlus TP 220			81.358	3,6×10 ⁻²	0,99	0,86	0,31	0,95	
Dowex M4195	Disolución real en ácido [Cu]=5.975 mg L ⁻¹ ; [Ni]=198,75 mg L ⁻¹ ; 0,1-0,5 g resina; pH=2,0	Ni ²⁺	-1.460,41	555,62	0,95	1,46	-6,88	0,96	Ajiboye <i>et al.</i> , 2019
		Cu ²⁺	-20.180	0,14	0,96	6,73	2,32	0,97	

Como recoge la Tabla 3.4, la mayoría de los sistemas estudiados proponen un buen ajuste para ambos iones metálicos y para los modelos de Langmuir y Freundlich. Mendes y Martins (Mendes y Martins, 2014) estudiaron la adsorción de níquel a partir de una disolución sintética de concentración 1.000 mg L^{-1} y un pH 3,0 ajustando los datos de equilibrio a una isoterma de Langmuir. En un rango de concentraciones y condiciones de operación similares Liebenberg et al. (Liebenderg *et al.*, 2013) ajustaron los datos de equilibrio de níquel en este caso tanto a la isoterma de Langmuir como a la isoterma de Freundlich. De igual forma se puede concluir con el trabajo realizado por Ajiboye et al. (Ajiboye *et al.*, 2019). En este caso los autores estudian una corriente residual proveniente de la recuperación de metales presentes en residuos electrónicos que contiene hierro, cobre, níquel, aluminio, cinc, plomo, estaño, y titanio en medio sulfato, siendo en este caso la concentración de níquel algo menor que en los casos anteriores, en torno a 200 mg L^{-1} . En este trabajo los experimentos de equilibrio se llevaron a cabo con la disolución real ajustando el pH a 2,0. Los valores obtenidos de forma experimental se ajustaron también a los modelos de isoterma de Freundlich y Langmuir, cuyos parámetros característicos al igual que en el resto de las referencias se encuentran recogidos en la Tabla 3.4.

En relación con el cobre, en la bibliografía se refleja una situación similar a la del níquel. Gao et al. (Gao *et al.*, 2013) estudiaron la adsorción de disoluciones sintéticas de cobre en medio ácido en un rango de concentraciones de entre $31,75$ y $317,5 \text{ mg L}^{-1}$ y $\text{pH}=2,0$ ajustando los datos de equilibrio a los modelos de Langmuir y Freundlich en las condiciones experimentales señaladas. Kołodzyńska et al. (Kołodzyńska *et al.*, 2014) estudiaron la eliminación de iones de cobre de una disolución sintética tanto en medio sulfato. Los resultados experimentales obtenidos vuelven a señalar como ambas resinas se ajustan a los modelos de Freundlich y Langmuir, aunque en este caso cabe destacar la

diferencia en la capacidad de adsorción de la resina Dowex M4195 y Lewatit MonoPlus TP 220 para los iones de cobre en medio sulfato, $56.660 \text{ mg Cu kg}_{\text{resina seca}}^{-1}$ y $94.200 \text{ mg Cu kg}_{\text{resina seca}}^{-1}$ respectivamente, teniendo ambas resinas los grupos bispicolilamina pero de diferente marca comercial. Sin embargo, en el trabajo de Edebali y Pehlivan (Edebali y Pehlivan, 2016) el mejor ajuste de los datos de equilibrio de disoluciones sintéticas de cobre en un rango de concentraciones de 50 a 500 mg L^{-1} a un pH de $5,0$ se corresponde con las isothermas de Langmuir y Scatchard, aunque se realizaron ajustes otros modelos de isothermas como Dubinin-Radushkevich y Tempkin. La resina quelante Dow XUS43578 mostró una capacidad de adsorción para el Cu^{2+} de $1,48 \text{ mg Kg}_{\text{resina seca}}^{-1}$. A pesar de que, al igual que en los casos anteriores, se trata de una resina con los grupos funcionales bispicolilamina, este valor es menor que el obtenido con la resina Puromet™ MTS9600 en los experimentos de equilibrio desarrollados en esta Tesis Doctoral. Neto et al. (Neto *et al.*, 2016) simulan la composición de cobre presente procedente del lixiviado de residuos electrónicos. Los datos del equilibrio de adsorción a un pH $2,0$ y con un rango de concentraciones de cobre entre 127 y 1.397 mg L^{-1} se ajustaron a los modelos de equilibrio de Langmuir y Freundlich. Estos resultados mostraron que la eficacia de adsorción de la resina no se ve afectada en este rango de pH confirmando así la información disponible en la bibliografía, donde se señala que la efectividad de la adsorción de cobre no cambia en un rango de pH entre $1,0$ y $5,0$. Finalmente, el reciente trabajo de Ajiboye et al. (Ajiboye *et al.*, 2019) ajusta los datos de equilibrio de disoluciones reales de cobre con altas concentraciones, en torno a 6.000 mg L^{-1} en medio sulfato y a pH $2,0$ a ambos modelos de isothermas, Langmuir y Freundlich.

En términos generales, en la bibliografía consultada se observa cómo se ajustan los datos de equilibrio de adsorción de los iones metálicos níquel y cobre, generalmente en disoluciones sintéticas a valores de pH en torno a $2,0$.

En contraste con la bibliografía, en esta Tesis Doctoral se han utilizado tanto disoluciones sintéticas monocomponente como aguas reales procedentes de un residuo líquido de baños ácidos agotados, y en condiciones de operación similares a las encontradas en la bibliografía, se ha encontrado que el mejor ajuste del ión metálico níquel es a un modelo de Freundlich, exceptuando cuando se trabaja con disoluciones sintéticas donde se obtiene también un buen ajuste empleando el modelo de isoterma de Langmuir. En el caso del cobre solo hay un buen ajuste cuando se emplea el modelo de isoterma de Langmuir. Cada uno de los ajustes obtenidos en esta Tesis Doctoral concuerda con la interpretación de los tipos de isothermas de adsorción propuestos Giles et al. (Giles *et al.*, 1960) con los criterios matemáticos establecidos por Hinz y con la teoría que hay detrás de los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich (Langmuir, 1918; Freundlich, 1926; Giles *et al.*, 1960; Hinz, 2001; Chen *et al.*, 2009; Elmorsi, 2011; Ghouti y Da'ana, 2020). La discrepancia que existe con los ajustes encontrados en la bibliografía para sistemas $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}$ /Bispolilamina puede deberse a varias razones, entre las que se encuentran por ejemplo el hecho de que la isoterma de Freundlich es una isoterma empírica cuyo ajuste puede darse en unas condiciones de operación dadas, -así los trabajos de la literatura ajustan los datos de equilibrio del cobre a isothermas de Freundlich- o que dependiendo de las condiciones iniciales y de operación con las que se han obtenido los datos de equilibrio, se favorezca un ajuste frente a otro –cuando los trabajos de la literatura ajustan los datos de equilibrio del níquel a isothermas de Langmuir. Finalmente, también hay que tener en cuenta que, aunque todas las resinas estudiadas son resinas quelantes con grupos bispicolilamina, dependiendo de la marca comercial y su proceso de síntesis, la capacidad de adsorción difiere, por lo que los datos de equilibrio de adsorción están limitados a unas condiciones de operación dadas.

3.3.3. Modelos cinéticos de adsorción

La descripción de la cinética de adsorción es un problema mucho más complicado que la descripción teórica del equilibrio de adsorción. Esto se debe a que las expresiones que describen el equilibrio termodinámico son las formas limitantes de las expresiones que describen la evolución temporal de un determinado compuesto en condiciones de no equilibrio. Hasta ahora, se han realizado progresos sustanciales durante las últimas décadas en los sistemas de gas/sólido, sin embargo, dada la naturaleza de los sistemas sólido/líquido hace que la interpretación teórica de la cinética de adsorción sea mucho más complicada (Rudzinski y Plazinski, 2006).

Además del equilibrio del proceso, en el diseño de un proceso de adsorción juega un papel determinante la cinética de adsorción, es decir, la velocidad a la que se alcanza este equilibrio, de la que dependerán tanto el tiempo de residencia del adsorbato como las dimensiones del reactor (Ho, 2006). La cinética puede revelar el mecanismo de adsorción que obedece a la interacción adsorbato-adsorbente y de las condiciones del proceso. En la mayoría de los procesos de adsorción sobre sólidos porosos, la cinética suele venir determinada por la difusividad y adsorción de las moléculas de adsorbato en el sistema poroso, que puede incluir las siguientes etapas consecutivas (Figura 3.10):

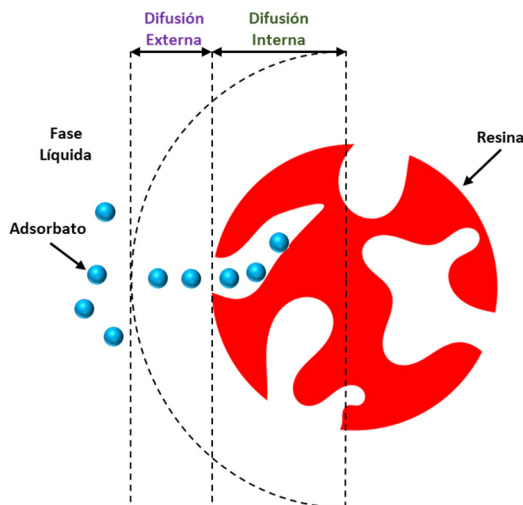


Figura 3.10. Etapas de difusión durante un proceso de adsorción.

- *Difusión externa* del adsorbato desde el seno de la disolución hasta la superficie externa de las partículas de adsorbente.
- *Difusión interna* del adsorbato que migra desde la superficie externa del sólido hasta llegar a los centros activos, a través de los poros. La difusión interna puede tener lugar mediante diferentes mecanismos como la difusión molecular, de Knudsen, superficial, configuracional y de flujo convectivo, siendo los tres primeros los más comunes en los sistemas de adsorción sólido-líquido (Xu *et al.*, 2013):
 - *Difusión molecular*: Ocurre cuando los choques intermoleculares son los más frecuentes.
 - *Difusión de Knudsen*: Ocurre cuando los choques de las moléculas con las paredes del poro son los más frecuentes.
 - *Difusión de superficial*: Ocurre cuando las moléculas en la fase adsorbida tienen una movilidad elevada.

- *Adsorción* de las moléculas sobre la superficie de los poros internos del adsorbente, es decir sobre los centros activos.

Generalmente la etapa de adsorción se caracteriza por ser una de las etapas más rápidas, ya que se supone que el equilibrio se alcanza instantáneamente, por lo que la velocidad global del proceso estará basada en la difusión (modelos difusionales). También puede darse una situación intermedia, donde no siempre una de las etapas es mucho más rápida que las otras, por lo que en estos casos la velocidad del proceso global vendrá dada por ambas etapas, la etapa difusional y la etapa de reacción de adsorción. Como en cualquier proceso de transferencia de masa, las etapas transcurren en serie, por lo que la velocidad global del proceso vendrá determinada por la etapa que sea más lenta, que se denomina etapa controlante (Ho *et al.*, 2000; Plazinski *et al.*, 2009).

Hoy en día se han desarrollado una gran variedad de modelos matemáticos que permiten describir con mayor o menor facilidad un proceso de adsorción sólido-líquido y que se clasifican en:

- *Modelos mecanísticos o difusionales*: se desarrollan en base a una propuesta de lo que puede suceder durante un proceso de adsorción teniendo en cuenta la estructura porosa del sólido y el proceso de difusión de la película y/o difusión intrapartículas. En general son modelos de difícil resolución matemática ya que se formulan en forma de sistemas de ecuaciones en derivadas parciales, pero de aplicación mucho más amplia que los modelos sin base física, que tratan de calcular como varía la concentración de soluto en el sólido con la posición en la partícula (el radio) y el tiempo. Entre los modelos propuestos en la bibliografía destacan los modelos basados en la difusión externa como el modelo de Boyds, Frusawa y Simith (F&S), el modelo de Mathews y Weber (M&W) y el modelo de

transferencia externa fenomenológica (EMT, Phenomenological external mass transfer model); los modelos basados en la difusión interna como el modelo de difusión intrapartícula de Boyds, el modelo de Weber y Morris (W&M) y el modelo de transferencia interna fenomenológica (IMT, Phenomenological internal mass transfer model); y finalmente el modelo de difusión superficial y volumen de poro (PVSD, pore volumen y surface diffusion, PVSD) (Qiu *et al.*, 2009; Largitte y Pasquier, 2016; Wang y Guo, 2020). En otra clasificación de este tipo de modelos encontrados en la bibliografía diferencian entre el modelo de difusión en la película del poro (Film pore diffusion model), el modelo de difusión superficial en la película e intrapartícula (Film and intraparticle surface diffusion model), el modelo de difusión en poros ramificados (Branched pore diffusion model) o el modelo de difusión homogénea superficial (Homogeneous surface diffusion model), entre los más aplicados (Gerente *et al.*, 2007).

- *Modelos empíricos.* A menudo es muy difícil llegar a una expresión que identifique de forma inequívoca la cinética de adsorción ya que requiere un conocimiento preciso de las interacciones moleculares adsorbato–adsorbente y de las condiciones del proceso (Ho *et al.*, 2000), es decir del mecanismo de adsorción. El proceso se vuelve mucho más complicado cuando se trata de un sólido poroso cuya difusión en los poros puede jugar un papel importante en la cinética de adsorción. Por ello, se desarrollaron los denominados modelos empíricos que, mediante el ajuste a los datos experimentales, permiten describir la cinética de adsorción. Entre estos modelos destacan el modelo de pseudo primer orden, el modelo de pseudo segundo orden, el modelo de Ritchie, el modelo de Elovich el modelo de Bangahm y el modelo de Chien-Clayton (Wang y Guo, 2020). Sin embargo, existen algunos problemas a la hora de aplicar estos modelos, siendo el principal de ellos, que carecen de especificidad o sentido físico,

es decir de explicación del mecanismo del proceso de adsorción. En términos generales, la distinción entre fenómenos difusionales o fenómenos de reacción química es a menudo difícil de discernir y depende en gran medida del proceso de adsorción a estudiar. Aunque hay muchos factores que influyen en la capacidad de adsorción (concentración inicial, temperatura, pH, diámetro de partícula, masa de adsorbente, naturaleza del soluto...), este tipo de modelos sólo consideran el efecto de los parámetros observables en la velocidad global de adsorción (Qiu *et al.*, 2009; Wang y Guo, 2020). En la literatura los modelos empíricos se han empleado en procesos de adsorción de metales y otros contaminantes en adsorbentes convencionales y no convencionales, observándose una amplia variedad de ajuste dependiendo del sistema adsorbato-adsorbente, siendo la mayor dificultad la determinación del mecanismo de adsorción; control difusional o reacción química (Ungarish y Aharoni, 1981; Ho y McKay, 1999; Ho *et al.*, 2000; Reddad *et al.*, 2002). Algunos de estos trabajos demostraron que tanto la difusión en los poros como la difusión en la película líquida tienen influencia en las interacciones adsorbato-adsorbente. Autores como Boyd *et al.* (Boyd *et al.*, 1947) tras el estudio de adsorción de intercambio iónico de iones de disoluciones acuosas con zeolitas orgánicas llegaron a la conclusión de que este tipo de modelos pueden enmascarar tanto fenómenos difusionales como de reacción de adsorción. También concluyeron que, si la difusión en la película controla la velocidad, la constante de la ecuación de la velocidad variará inversamente con el tamaño de partícula y el espesor de la película. Por el contrario, si el intercambio se controla a través de la reacción de adsorción, la constante de la velocidad será independiente del diámetro de partícula y la velocidad de flujo y dependerá solo de las concentraciones de los iones en la solución y de la temperatura (Ho *et al.*, 2000). Así por ejemplo Ho *et al.* (Ho *et al.*, 2000) establecieron como norma general, para los procesos

de adsorción con bioadsorbentes, que si el equilibrio se logra dentro de las tres primeras horas el proceso generalmente estará controlado por la reacción de adsorción y que por encima de las veinticuatro horas estará controlado por la difusión. Cualquiera o ambos procesos pueden controlar la velocidad en el período de tres a veinticuatro horas. A pesar de la incertidumbre que propugnan estos modelos sobre el mecanismo, hoy en día se están empleando ampliamente en la bibliografía, entre otros motivos, porque su resolución es sencilla ya que solo involucran ecuaciones diferenciales ordinarias. En cualquiera de las situaciones es necesario realizar estudios experimentales con varias variables, como velocidad de agitación, diámetro adsorbente, concentración de soluto, masa adsorbente y temperatura de soluto, y validar los datos con diferentes modelos para confirmar si el mecanismo resultante es debido a etapas difusionales, de reacción de adsorción o una combinación de ambas etapas (Ho y McKay, 1998; Simonin, 2016).

A continuación, se describen los modelos de reacción de adsorción o modelos empíricos más empleados a la hora de realizar estudios cinéticos. La mayoría de los procesos se han descrito mediante modelos de reacción de adsorción de pseudo primer o pseudo segundo orden (Plazinski *et al.*, 2009; Canzano *et al.*, 2012; Largitte y Pasquier, 2016), siendo la cinética de segundo orden la predominante:

- *Modelo de pseudo primer orden.* El modelo de pseudo primer orden o ecuación de Lagergren es probablemente el primer ejemplo conocido de aproximación matemática para describir la velocidad de adsorción en sistemas sólido – líquido, donde asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente, en este caso un centro activo (Rudzinski y Plazinski, 2006; Plazinski *et al.*, 2009). Este modelo considera que la fuerza impulsora es la diferencia entre la

concentración del soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido a un tiempo determinado, de modo que la velocidad de adsorción quedará descrita de la siguiente forma:

$$\frac{dq}{dt} = k_{s1}[q_e - q(t)] \quad (3.1)$$

La forma integrada del modelo para $t=0$ y $q(t)=q(t)$ queda expresada como:

$$\ln \left[\frac{q_e - q(t)}{q_e} \right] = k_{s1} \cdot t \quad (3.2)$$

dónde:

- K_{s1} (min^{-1}): coeficiente cinético del modelo de pseudo-primer orden.
- q_e (mg kg^{-1}): masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio.
- $q(t)$ (mg kg^{-1}): masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en un instante t anterior al momento en el que se alcanza el equilibrio.

La principal limitación que el modelo de pseudo primer orden es la necesidad de conocer con precisión el valor de q_e . Habitualmente, las interacciones adsorbato–adsorbente pueden llegar a ser muy lentas después de una respuesta inicial rápida. Esto hará que poder determinar si el sistema ha alcanzado el equilibrio, no sea una tarea sencilla según en qué condiciones. Puede llegar a darse el caso de que, incluso después de un largo tiempo de contacto, la cantidad adsorbida por el material sea significativamente menor que la cantidad de equilibrio real (Ungarish y Aharoni, 1981).

Generalmente, el modelo de pseudo primer orden es adecuado sólo para describir los primeros 20–30 minutos de contacto entre adsorbente y adsorbato (Ho y McKay, 1999) y concentraciones iniciales de soluto altas

(Azizian, 2004). Más allá de este período inicial de 30 minutos los datos experimentales y teóricos no se correlacionan bien. Esto puede ser debido a que q_e no se corresponde con el valor de tiempo dado debido posiblemente a que se esté formando una capa límite dando lugar a una resistencia externa al comienzo del proceso de desorción (McKay y Alle, 1980), no proponiéndose un mecanismo para la descripción de la etapa en la mayoría de los estudios realizados (Gerente *et al.*, 2007). El valor de k_{s1} , se considera dependiente de la concentración inicial del adsorbato y, en general, su valor disminuye al aumentar la concentración de adsorbato inicial en la disolución (Allen *et al.*, 2003; Febrianto *et al.*, 2009). Respecto a la etapa controlante que representa al mecanismo de adsorción ajustado a modelos de pseudo primer orden, en la bibliografía aparecen numerosos ejemplos que se decantan más ampliamente por definir como etapa limitante de un proceso de adsorción la transferencia de materia, es decir, control difusional. Autores como Huang *et al.* (Huang *et al.*, 2008) han demostrado que la adsorción de Cr^{+6} en arcilla mineral modificada podría explicarse al menos parcialmente sobre la base de una etapa de difusión en los poros muy rápida para terminar con una difusión lenta hasta el llenado completo de los poros con ajuste a una cinética pseudo-primer orden; Taqvi *et al.*, (2008) de forma similar determinaron como la difusión intrapartícula durante los 25 primeros minutos fue la etapa controlante para la cinética de adsorción de pseudo-primer orden de Zn^{+2} en arena de playa; Turner y Holmes, (Turner y Holmes, 2015) ajustaron los datos cinéticos de la adsorción de iones metálicos como Ag^+ , Cd^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+2} , Cu^{+2} , Hg^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} y compuestos hidrofílicos en microplásticos a un modelo de pseudo-primer orden. Se asume como etapa limitante la difusión externa/interna argumentando como posible razón que los microplásticos son compuestos hidrofóbicos y la difusión de compuestos

hidrofílicos a la superficie de los microplásticos representa una resistencia al transporte.

- *Modelo de pseudo segundo orden.* El modelo cinético de pseudo segundo orden asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente (Plazinski *et al.*, 2009). En la literatura se utiliza para describir la quimisorción que involucra fuerzas de valencia a través del intercambio o intercambio de electrones entre el adsorbente y adsorbato tales como, fuerzas covalentes e interacciones electroestáticas (Ho, 2006). La expresión matemática correspondiente a este modelo fue propuesta por Blanchard *et al.* (Blanchard *et al.*, 1984) para describir la cinética de eliminación de metales pesados como Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} y Hg^{+2} por zeolitas naturales observándose que el control del proceso de adsorción está gobernado por la etapa de difusión de los iones dentro de la estructura cristalina del adsorbente. Se asumió que la velocidad de la reacción de intercambio iónico ocurre en la superficie y es la responsable de la cinética de eliminación, siendo el orden cinético de dos con respecto al número de sitios de adsorción disponibles para el intercambio. El modelo cinético de pseudo segundo orden viene descrito de acuerdo con la siguiente ecuación (Vinod y Anirudhan, 2003):

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_{s2}[q_e - q(t)]^2 \quad (3.3)$$

Siendo la forma integrada para $t=0$ y $q(t)=q(t)$ descrita por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q(t)} = \frac{1}{k_{s2} \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.4)$$

dónde

- ♦ k_{s2} ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) es el coeficiente cinético del modelo de pseudo segundo orden.

La forma integrada representada por la ecuación (3.4) predice que la relación tiempo/cantidad adsorbida debe ser una función lineal del tiempo (Rudzinski y Plazinski, 2009) y su ajuste resulta adecuado para concentraciones iniciales de soluto bajas o intermedias (Azizian, 2004). La constante cinética k_{s2} depende de la concentración inicial de adsorbato, del pH de la disolución, de la temperatura y de las condiciones fluidodinámicas, etc. (Ho y McKay, 1999; Azizian, 2004; Rudzinski y Plazinski, 2009). En general el coeficiente cinético disminuye con el aumento de la concentración inicial del adsorbato. La influencia del pH y la temperatura no solo se limitan a las características de equilibrio del sistema, ya que estos factores juegan un papel importante en la cinética del proceso. En relación a la etapa controlante que representa al mecanismo de adsorción ajustado a modelos de pseudo segundo orden, en la literatura se muestran numerosos ejemplos que dependiendo del sistema consideran control difusional o cinético (velocidad de reacción), así autores como Ho y McKay (Ho y McKay, 1998 y 1999) estudiaron la cinética de adsorción de colorantes, compuesto orgánicos y metales con adsorbentes como carbono activado, hulla y bioadsorbentes concluyendo como mejor ajuste a un modelo de pseudo segundo orden y determinaron a la reacción química como la etapa controlante del proceso; Ho y McKay (Ho y McKay, 1999) analizaron la adsorción de Cu^{+2} , Ni^{+2} y Pb^{+2} con el bioadsorbente turba ajustando los resultados experimentales a un modelo de pseudo segundo orden siendo la etapa controlante la velocidad de reacción; Hubbe et al., (Hubbe et al., 2019) realizaron una revisión sobre trabajos publicados relacionados con la eliminación de iones metálicos, tintes y compuestos orgánicos presentes en disolución acuosa con materiales adsorbentes celulósicos, encontrando como mejor ajuste de los datos cinéticos a modelos de pseudo segundo orden siendo la etapa controlante del proceso global la etapa difusional, debido, entre otros motivos, a la distribución heterogénea del tamaño de los poros y al reparto continuo del soluto entre la disolución y

el sólido; Korkmaz et al., (Korkmaz et al., 2016) estudiaron la eliminación de boro mediante resinas de intercambio iónico Purolite S180 analizando la influencia del pH de la solución inicial, la relación resina-solución, la velocidad de agitación, temperatura, concentración, regeneración y tiempo. Los resultados experimentales se ajustaron al modelo cinético de pseudo segundo orden, siendo la difusión en las partículas la etapa controlante; Ali et al., (Ali et al., 2015) analizaron la eliminación de Pb^{+2} y Cu^{+2} con resinas no comerciales quelantes que siguieron una cinética de pseudo segundo orden. Se determinó que el proceso de adsorción está controlado por la difusión en la película líquida y en el poro o difusión intrapartícula. Aun así, existe una corriente generalizada que apuesta ampliamente por un mecanismo de adsorción o reacción química como etapa limitante cuando el ajuste de los datos cinéticos es a un modelo de pseudo segundo orden (Kamari et al., 2009).

En términos generales, teniendo en cuenta la descripción de ambos modelos cinéticos realizadas hasta el momento, y tras un exhaustivo y reciente estudio sobre modelos cinéticos, Wang y Guo, (Wang y Guo, 2020), concluyen que hay tres condiciones clave asociadas a los modelos cinéticos de pseudo-primer y segundo orden como son: i) la concentración inicial, si es alta el sistema se ajusta preferentemente a una cinética de pseudo-primer orden, en caso contrario se ajusta a una cinética de pseudo-segundo orden, ii) si el proceso de adsorción se realiza preferentemente en la etapa inicial, el modelo se ajusta a una cinética de orden uno, de igual forma que en i), en caso contrario se ajusta a una cinética de pseudo-segundo orden y finalmente, iii) cuando el material tiene pocos centros activos el ajuste de los datos experimentales es a una cinética de pseudo-primer orden. Si el material tiene abundantes centros activos el ajuste de los datos experimentales es a una cinética de pseudo segundo orden. Cuando existen pocos centros activos la

difusión interna o externa se considera la etapa controlante (Wang y Guo, 2019). La Figura 3.11 muestra una representación de las tres situaciones para ambos modelos cinéticos.

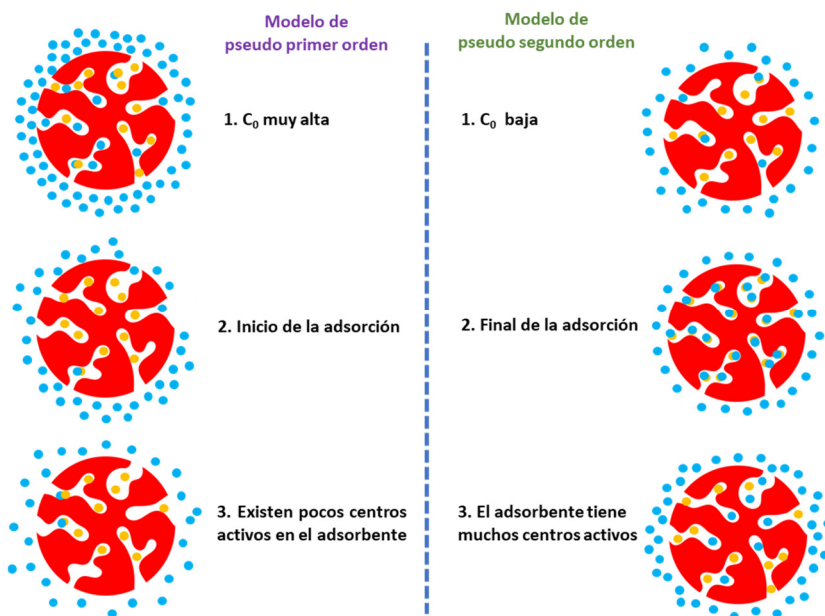


Figura 3.11. Significado físico de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden (Adaptada de Wang y Guo 2020).

3.3.4. Descripción experimental y teórica de la cinética de adsorción del sistema $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600

Una vez definidos los modelos de equilibrio que describen el proceso de adsorción del sistema $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600, tanto para disoluciones sintéticas como para disoluciones reales, en una segunda fase se ha llevado a cabo el estudio de la cinética de ambos sistemas bajo diferentes condiciones de operación. En una primera etapa se ha estudiado la influencia del medio trabajando con disoluciones sintéticas y con disoluciones reales. En una segunda etapa se estudiado la influencia de la relación sólido/líquido sobre el

proceso de adsorción del sistema $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600. Finalmente se ha realizado el estudio de la influencia de la variable de operación pH sobre el sistema $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600.

Influencia del medio: disoluciones sintéticas versus disoluciones reales

En la Tabla 3.5 se muestran las condiciones experimentales utilizadas en la realización de los experimentos cinéticos empleando disoluciones sintéticas bicomponentes y aguas reales. El procedimiento experimental llevado a cabo para la realización de los experimentos se encuentra descrito en el Capítulo 2 apartado 2.3.2.

Tabla 3.5. Condiciones de trabajo de los experimentos cinéticos de adsorción relativos a la influencia del medio.

	Disolución sintética	Disolución Real
Concentración de Cu ⁺²	≈ 3.000 mg L ⁻¹	Tabla 2.1 (Capítulo 2)
Concentración de Ni ⁺²	≈ 9.000 mg L ⁻¹	
Relación Sólido/Líquido (S/L)	1/2,5 (100 g de resina/250 mL disolución)	
Condiciones de agitación	3,0 h – 200 rpm	
pH inicial	2,0	

En las Figuras 3.12 y 3.13 se muestran las cinéticas adimensionales de adsorción del níquel y del cobre respectivamente, tanto de disoluciones sintéticas como de disoluciones reales procedentes del residuo líquido objeto de estudio en esta Tesis Doctoral. Los experimentos fueron realizados por duplicado. Se calculó el error absoluto porcentual para ambas curvas, siendo para los experimentos realizados con aguas sintéticas de un 2,6 % y para los experimentos realizados con aguas reales de un 6,0 %. Ambos errores quedan reflejados en las Figuras 3.12 y 3.13.

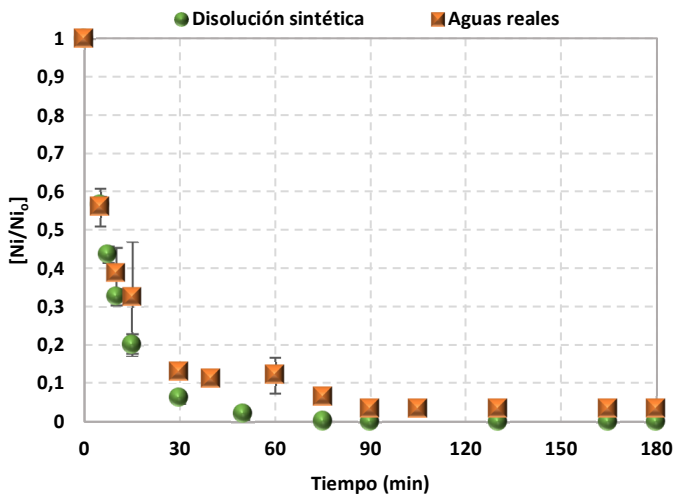


Figura 3.12. Evolución con el tiempo de la concentración de níquel adimensional de disoluciones bicomponentes sintéticas y de aguas reales ($pH_{constante}=2,0$).

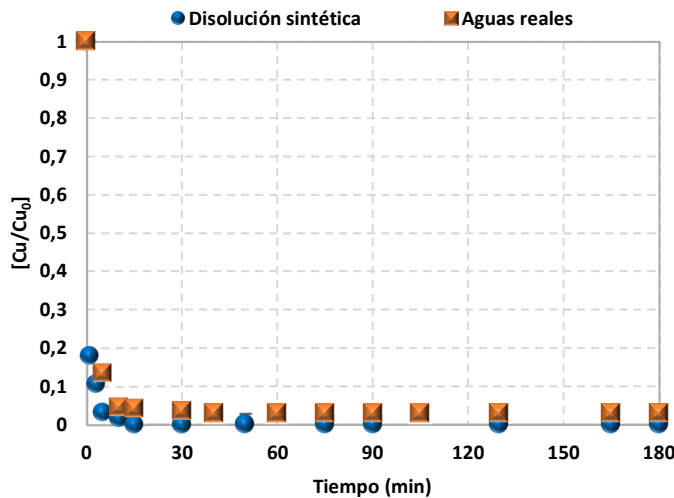


Figura 3.13. Evolución con el tiempo de la concentración de cobre adimensional de disoluciones bicomponentes sintéticas y de aguas reales ($pH_{constante}=2,0$).

En la Figura 3.12 se observa como la concentración adimensional de níquel cuando se trabaja con aguas sintéticas bicomponente tiene una cinética más rápida que cuando se emplean aguas reales, aunque al final del experimento la eliminación de níquel es del 97% para ambos casos. Esto puede ser debido a que, en el caso de las aguas reales que contienen hierro, el proceso de adsorción puede verse afectado por la presencia de este en elevadas concentraciones. Este fenómeno no se observó en la cinética realizada con las aguas sintéticas dado que en el medio no hay más iones metálicos, a excepción del cobre. A esto hay que añadirle la influencia de otros metales que se encuentran en la disolución como el aluminio con una concentración inicial de 544 ppm, o el cromo, con una concentración inicial de 380 ppm. En contraposición, la cinética del cobre (Figura 3.13) no se ve afectada puesto que es una cinética mucho más rápida que la del níquel, es decir, la resina quelante muestra más afinidad por el cobre frente a los demás iones, incluido el hierro, siendo su eliminación del 98% a los 30 minutos de experimento y del 99% al finalizar el mismo. Estos resultados se encuentran en consonancia con los obtenidos en el apartado 3.2.1 de viabilidad y de conformidad con los resultados encontrados en la literatura y descritos en dicha sección, tanto en lo relativo a la afinidad de la resina quelante hacia los metales como en las constantes de adsorción.

Influencia de la relación sólido-líquido

Partiendo de la influencia en el medio que tiene la composición del residuo líquido industrial o aguas reales procedentes de la gestión de baños de ácidos agotados se ha llevado a cabo una segunda etapa de experimentos donde se ha estudiado la influencia de la relación sólido/líquido (S/L) sobre la cinética de adsorción de níquel y cobre sobre el sistema $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600. La cinética de adsorción se ha realizado a temperatura ambiente ($298 \pm 1 \text{ K}$), poniendo en contacto la resina quelante PurometTM MTS9600 con

las disoluciones de ácidos agotado durante tres horas y con diferentes relaciones sólido/líquido (Tabla 3.6). El procedimiento seguido en estos experimentos se encuentra detallado en el apartado 2.3.2 del Capítulo 2.

Tabla 3.6. Condiciones de trabajo de los experimentos cinéticos de adsorción relativos al estudio de la influencia de la relación S/L.

	Disolución real
Composición	Tabla 2.1 (Capítulo 2)
Relación Sólido/Líquido (S/L) (g mL ⁻¹)	1/10; 2/10; 3/10; 4/10
Volumen disolución	250 mL
Condiciones de agitación	3,0 h – 200 rpm
pH inicial	2,0

Las Figuras 3.14 – 3.16 muestran la evolución con el tiempo de la concentración adimensional de níquel, cobre y hierro para cada una de las relaciones S/L propuesta en el diseño de experimentos. Los puntos representan los resultados obtenidos de forma experimental para cada una de las condiciones estudiadas y las líneas corresponden al modelo predicho de pseudo segundo orden en el caso del níquel y pseudo primer orden en el caso del cobre resuelto mediante el simulador de procesos de Aspen Custom Modeler, desarrollado por Aspen Technologies. Los experimentos fueron realizados por duplicado y la representación gráfica incluye el error absoluto porcentual para cada cinética (menor de un 2%).

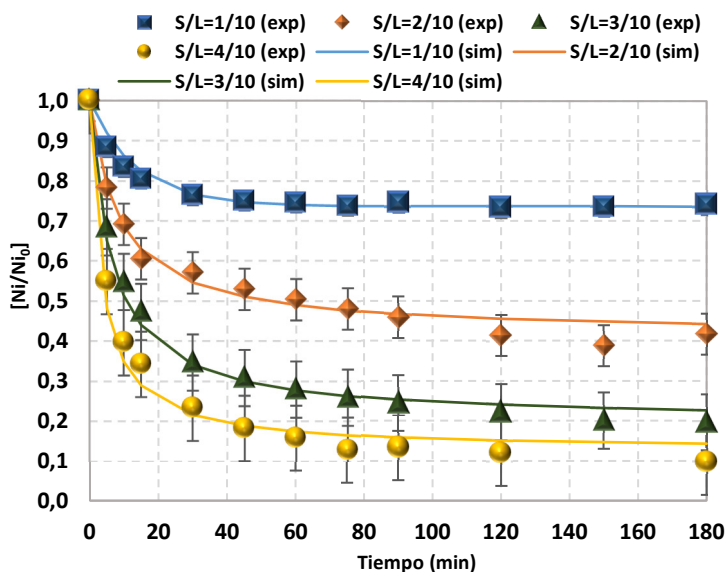


Figura 3.14. Evolución con el tiempo de la concentración adimensional de níquel a diferentes valores de la relación S/L ($T=298\text{ K}$; $pH_{\text{constante}}=2,0$).

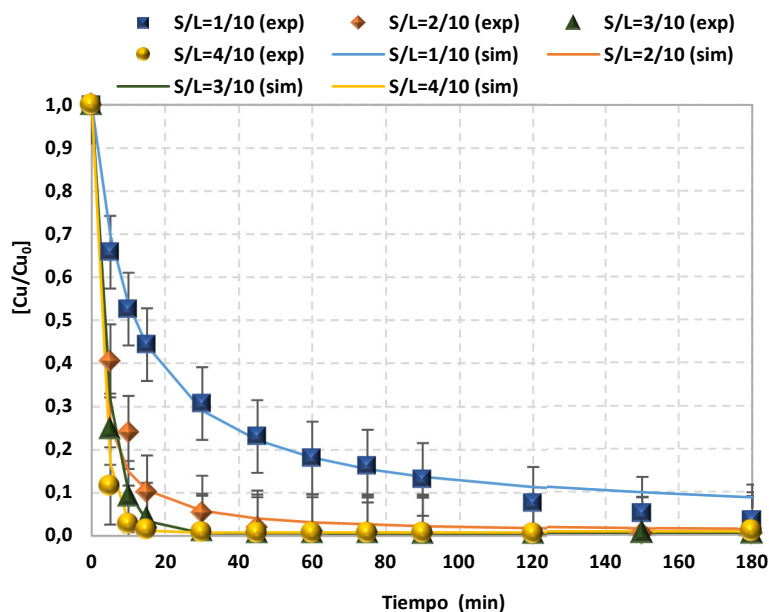


Figura 3.15. Evolución con el tiempo de la concentración adimensional de cobre a diferentes valores de la relación S/L ($T=298\text{ K}$; $pH_{\text{constante}}=2,0$).

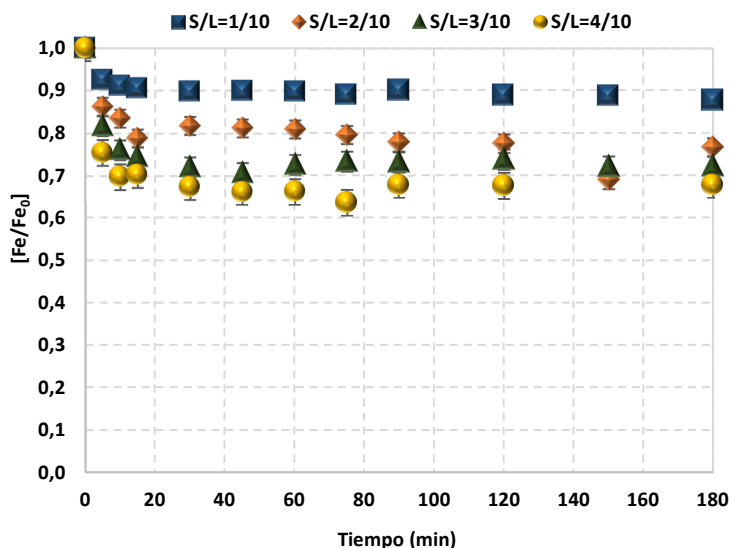


Figura 3.16. Evolución con el tiempo de la concentración adimensional de hierro a diferentes valores de la relación S/L ($T=298\text{ K}$; $pH_{\text{constante}}=2,0$).

De forma general, en los resultados representados en las Figuras 3.14 – 3.16, se puede observar como i) en todos los experimentos las condiciones de equilibrio se alcanzaron en menos de dos horas, siendo las concentraciones en el equilibrio dependientes de las relaciones S/L, ii) al disminuir la cantidad de resina la cinética de eliminación de todos los metales se ve desfavorecida. En el caso del níquel (Figura 3.14) se observa como los porcentajes de eliminación en el equilibrio aumentan del 26% al 90% cuando la relación S/L aumenta desde 1:10 hasta 4:10 g mL^{-1} . Con el objetivo de corroborar los datos de equilibrio obtenidos frente al modelo teórico obtenido a través de la isoterma de Freundlich, en la Tabla 3.7 se muestran los valores de concentración de níquel en las condiciones de equilibrio tanto en la fase líquida ($C_{\text{Ni,eq}}$) como en la fase sólida ($q_{\text{Ni,eq-experimental}}$), obtenidas de las curvas cinéticas, y los valores teóricos de níquel en la fase sólida ($q_{\text{Ni,eq-predicha}}$)

predichos por el modelo de equilibrio previamente desarrollado en la sección 3.3.2.

Tabla 3.7. Comparación de la concentración de níquel en el sólido experimental y la concentración de níquel en el sólido predicha a través de la isoterma de Freundlich.

S/L	Experimentales		Simulados
	$C_{Ni,eq.-experimental}$ (mg L ⁻¹)	$q_{Ni,eq.-experimental}$ (mg kg _{resina seca} ⁻¹)	$q_{Ni,eq.-predicha}$ (mg kg _{resina seca} ⁻¹)
1:10	6.644	63.322	29.932
2:10	3.741	70.115	23.301
3:10	1.770	64.268	16.814
4:10	1.170	64.092	14.037

Los datos de la Tabla 3.7 muestran como el modelo de equilibrio derivado del ajuste a la isoterma de Freundlich obtenida sin control de pH, subestima los valores de la concentración de níquel en la resina cuando se trabaja en condiciones de control de pH. Como se describe en el apartado 3.3.2, el pH de la alimentación disminuye durante el proceso de captación del metal ya que la resina libera protones de aquellos nitrógenos que se encuentran protonados (Ang *et al.*, 2018). Como los experimentos cinéticos se realizan con control de pH dosificando NaOH, la adsorción del níquel se ve favorecida como consecuencia de la neutralización de los protones que se van liberando (Grinstead, 1979; Grinstead, 1984b). En la Figura 3.17 se muestra el mecanismo de adsorción del níquel con control de pH con la resina Puromet™ MTS9600.

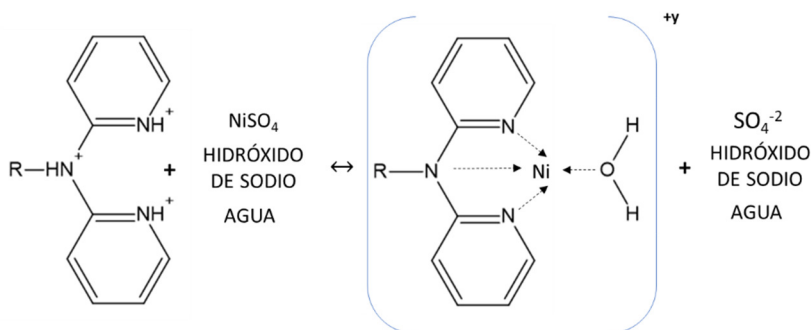


Figura 3.17. Mecanismo de adsorción de níquel con la resina quelante Puromet™ MTS9600 y control de pH.

Figura 3.17. Mecanismo de adsorción de níquel con la resina quelante Puromet™ MTS9600 La cinética de adsorción del cobre representada en la Figura 3.15, de igual forma que sucede en el caso del níquel, disminuye a medida que la relación S/L también disminuye, siendo las cinéticas del cobre más rápidas debido a la afinidad de la resina quelante Puromet™ MTS9600 con los grupos bispicolilamina por el cobre (apartado 3.2.1). Con estos resultados, hay que tener en cuenta la capacidad de carga de la resina; así por ejemplo para una relación 1:10, la capacidad de la resina quelante es de 1,16 g de soluto y para una relación 4:10, 4,66 g frente, en ambos casos, a los 0,84 g de cobre en la disolución a lo que hay que unir el resto de los iones metálicos de la disolución, que, aunque con menor afinidad, pueden afectar a la capacidad de la adsorción de la resina. Los porcentajes de eliminación cuando se alcanza el equilibrio son mayores del 97% para todas las relaciones S/L estudiadas. Una vez que se ha alcanzado el estado estacionario, las concentraciones de equilibrio tanto en la fase líquida ($C_{Cu,eq}$) como en la fase sólida ($q_{Cu,eq-experimental}$), obtenidas de las curvas cinéticas experimentales se contrastaron con los valores teóricos de cobre en la fase sólida ($q_{Cu,eq-predicha}$) predichos por el modelo de equilibrio de Langmuir (apartado 3.3.2) encontrándose una buena predicción de los datos. A la vista de los resultados,

es posible concluir que la adsorción de cobre en el equilibrio está débilmente influenciada por las condiciones de operación. Edebali y Pehlivan (Edebali y Pehlivan, 2016) llegaron a conclusiones similares del análisis cinético de la eliminación de cobre utilizando la resina comercial de Dow XUS43578 que también contienen los grupos bispicolilamina. En este trabajo la adsorción de $200 \text{ Cu}^{+2} \text{ mg L}^{-1}$ es prácticamente completa y no depende del pH de la alimentación a pesar de trabajar en un rango de entre 1,0 y 5,0. Sin embargo, observaron que los porcentajes de eliminación disminuyen desde el 100%, para la relación S/L 100:25 (g de resina: mL de disolución), hasta el 80 % para la relación S/L 100:25, lo que atribuyeron a un descenso del área superficial de la resina y con ello el número de centros activos disponibles.

Finalmente, en relación a la adsorción de hierro, en la Figura 3.16 se muestran como varían los porcentajes de eliminación de hierro desde un 10% cuando la relación S/L es de 1:10 hasta cerca de un 30% para relaciones S/L de 4:10. Se observa que en el caso del hierro se alcanza el equilibrio en menos de 25 minutos, siendo este valor menor que el tiempo requerido para el equilibrio en el caso de la separación de níquel y cobre. Autores como Diniz et al (Diniz *et al.*, 2002) estudiaron la adsorción del Fe^{3+} con la resina Dowex M4195, - igualmente con los grupos funcionales bispicolilamina. Se obtuvieron porcentajes de eliminación de hierro por debajo del 20% para rangos de pH de equilibrio inferiores a 2,0. En este caso, cabe pensar, que un aumento local del pH por la adición de hidróxido de sodio puede causar la precipitación de Fe^{+3} , por lo que, en este caso, una parte del porcentaje de adsorción puede atribuirse en parte a dicha precipitación en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Este fenómeno se observó visualmente durante la realización de los experimentos. El continuo flujo de protones de la resina hace que el precipitado se redisuelva y el proceso transcurra con normalidad.

En general, los resultados de las cinéticas de adsorción para el níquel, el cobre y el hierro tal y como se ha descrito al comienzo de este capítulo, son coherentes con las constantes de adsorción obtenidas experimentalmente por Grinstead (Grinstead, 1984b), para un pH de trabajo de 2,0 las cuales tienen valores de $1,3 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$, $3,8 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$, $1,8 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$ y $2,3 \times 10^1 \text{ L mol}^{-1}$ para el cobre, níquel, hierro (III) y hierro (II), respectivamente.

Influencia del pH de trabajo

Dada la influencia del pH observada en los experimentos realizados durante el estudio de la influencia de la relación S/L, en una tercera etapa se ha llevado a cabo un ciclo de experimentos donde se ha estudiado la importancia de esta variable durante el proceso de adsorción de los iones metálicos níquel, cobre y hierro (sistema $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}$ /Puromet™ MTS9600) presentes en las aguas reales procedentes de la gestión de baños de ácidos agotados objeto de estudio de esta Tesis Doctoral. La cinética de adsorción se ha realizado a temperatura ambiente ($298 \pm 1 \text{ K}$), contactando durante 3 horas la resina quelante Puromet™ MTS9600 con las disoluciones de ácidos agotados, a diferentes pH de trabajo (Tabla 3.8). El procedimiento seguido en estos experimentos se encuentra detallado en el apartado 2.2.2 del Capítulo 2.

Tabla 3.8. Condiciones de trabajo de los experimentos cinéticos de adsorción relativos al estudio de la influencia del pH de trabajo.

	Disolución real
Composición	Tabla 2.1 (Capítulo 2)
pH trabajo	0,8; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0
Cantidad de resina	100 g
Volumen disolución	250 mL
Condiciones de agitación	3,0 h – 200 rpm

Las Figuras 3.18 y 3.19 muestran la evolución con el tiempo de la concentración adimensional de níquel y cobre para cada uno de los pH de trabajo propuestos en el diseño de experimentos. Los puntos corresponden a los resultados experimentales y las líneas corresponden al modelo cinético predicho de pseudo segundo orden para el níquel y pseudo primer orden para el caso del cobre resueltos mediante el simulador de procesos Aspen Custom Modeler, desarrollado por Aspen Technologies. Los experimentos fueron realizados por duplicado y la representación gráfica incluye el error absoluto porcentual para cada cinética (menor de un 2 %).

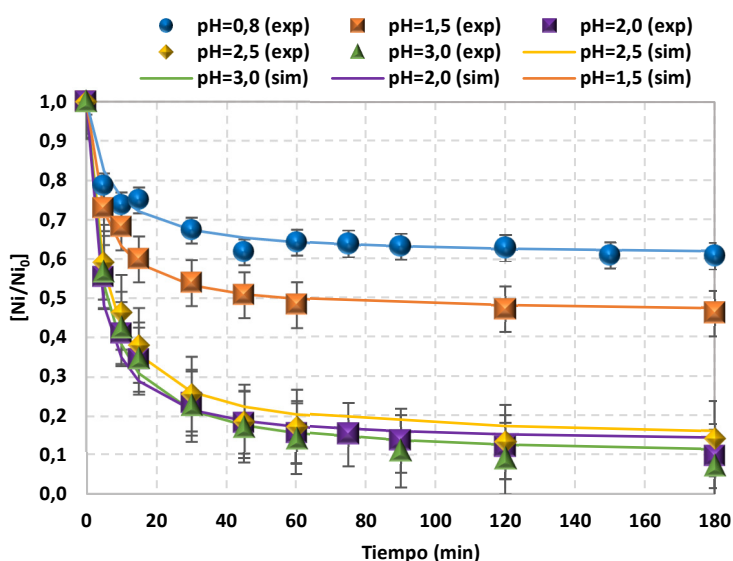


Figura 3.18. Evolución con el tiempo de la concentración de níquel adimensional a diferentes valores de pH de los ácidos agotados ($T=298\text{ K}$; $S/L=4/10$).

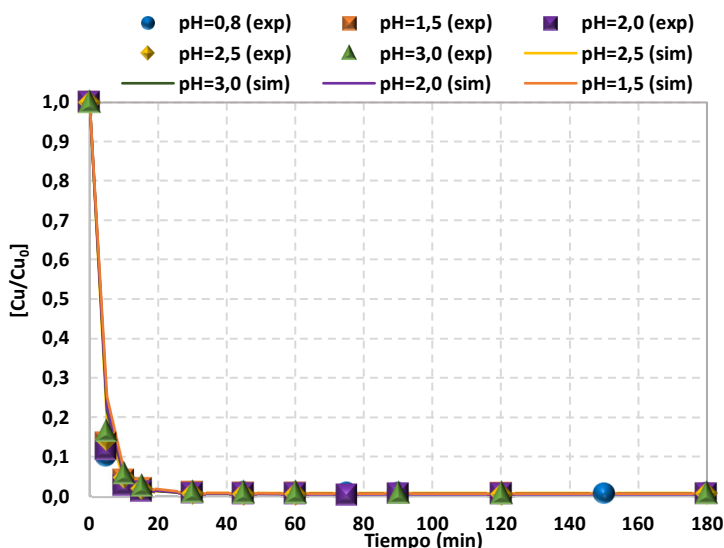


Figura 3.19. Evolución con el tiempo de la concentración de cobre adimensional a diferentes valores de pH de los ácidos agotados ($T=298\text{ K}$; $S/L=4/10$).

De la Figura 3.18 se concluye que, en el caso del níquel, su adsorción depende del pH de la alimentación ya que los porcentajes de eliminación varían entre un 40% y un 90% cuando el pH se modifica desde 0,8 hasta valores mayores o iguales que 2,0. El pH más bajo corresponde al pH del residuo líquido. Sin embargo, la adsorción del cobre es prácticamente independientemente del valor del pH de la alimentación, tal y como se observa en la Figura 3.19. Estos resultados coinciden con el comportamiento descrito durante el análisis de la influencia de la relación S/L . En la bibliografía es ampliamente conocido el comportamiento de las resinas quelantes con el grupo funcional bispicolilamina en función del pH durante el proceso de adsorción de iones metálicos. No se observa eliminación del metal a un pH inferior a 2,0 debido, probablemente, a una alta concentración de iones H^+ y a la repulsión del ion metálico de la superficie cargada positivamente de la resina como resultado de la protonación. En un rango de pH de 2,0 a 4,0, los H^+ compiten con los iones metálicos por los grupos funcionales. A pH mayor de 5,0 la precipitación

de iones metálicos puede comenzar, sin embargo, este proceso depende de la composición de la disolución. En el rango de pH de entre 6,0 y 9,0, la precipitación de los iones metálicos es el mecanismo predominante. En el caso de la resina comercial empleada, resina quelante Puromet™ MTS9600 se ha determinado, tal y como se describe en el apartado 3.2.1, encontrando que a pH entre 1,0 y 3,0 el porcentaje de protonación del nitrógeno alifático está entre el 99% y el 71%, mientras que para los nitrógenos piridínicos, en el rango de pH entre 1,0 y 3,0, los porcentajes se encuentran entre valores mínimos de 0 % hasta un máximo de un 56 %, con la excepción de un 90 % para uno de los anillos piridínicos a pH 1,0.

De acuerdo con la bibliografía, autores como Riley et al (Riley *et al.*, 2018) observaron comportamientos similares a los encontrados en esta Tesis Doctoral. Evaluaron la eliminación de 2.000 mg L⁻¹ de níquel y cobre en aluminio, cobalto, hierro (III), manganeso y cinc, con la resina comercial con los grupos bispicolilamina Dowex M4195, a diferentes valores de pH en medio sulfúrico obteniendo un 100% de eliminación de cobre en el rango pH de 0,0 a 2,0. Sin embargo, los valores de la adsorción de níquel descendieron del 100% a pH 2,0 hasta el 10% a pH= 0,8. Resultados similares fueron obtenidos por Ogden et al., (Ogden *et al.*, 2017) al emplear la misma resina para la adsorción de uranio de efluentes de la industria minera que además contenían cobre, aluminio, hierro, torio y níquel en medio sulfato. Otros autores como Mendes y Martins (Mendes y Martins, 2004) estudiaron a diferentes valores de pH la adsorción de una mezcla simulada de metales procedentes del lixiviado del proceso del mineral laterita compuesta de aluminio, cobalto, níquel, hierro, cobre, manganeso, magnesio y cinc. Observaron cómo tanto para el caso del cobre como para el caso del níquel los porcentajes de adsorción no variaron y se encontraban en torno al 100%

para el cobre y el 20% para el níquel, en el rango de pH entre 1,0 – 4,0, precipitando parte del resto de los metales a pH mayor de 4,0.

La influencia positiva que tiene un aumento del pH sobre la adsorción de níquel sugiere que el intercambio de protones juega un papel importante en su mecanismo de eliminación. Autores como Canner et al (Canner *et al.*, 2018) evaluaron la adsorción de soluciones metálicas mixtas de cobre, hierro (II), hierro (III), cobalto, níquel, uranio, torio y cinc en medio cloruro con la resina Dowex M4195 (grupos funcionales bispicolilamina), observando tras el análisis de los coeficientes de distribución, como el cobre se adsorbe mediante un mecanismo de quelación, mientras que el níquel se adsorbe con un mecanismo fuertemente influenciado por la transferencia de protones, formando finalmente un compuesto de coordinación o quelante. En el caso de la adsorción de cobre, la falta de influencia del pH lleva a la conclusión de que su eliminación tiene lugar principalmente a través de una reacción de complejación. Sofinska-Chmiel y Kołodyńska (Sofinska-Chmiel y Kołodyńska, 2018) confirmaron la formación de enlaces de coordinación entre los iones de cobre con un orbital 3d incompleto y átomos de nitrógeno mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (ATR-FTIR, Attenuated total reflectance (ATR)-Fourier transform infrared (FTIR) spectrometers) observando una disminución de la intensidad de las bandas en el rango de $1.340 - 1.250 \text{ cm}^{-1}$ característica de los grupos C-N presentes en las aminas aromáticas dada la formación de los nuevos enlaces de coordinación con el cobre. En esta Tesis Doctoral se han realizado análisis mediante (ATR-FTIR) a la resina Puromet™ MTS9600 antes y después de los experimentos realizados a diferentes pH. En la Figura 3.20 se muestra el resultado de dicho análisis para un pH de trabajo de 2,0.

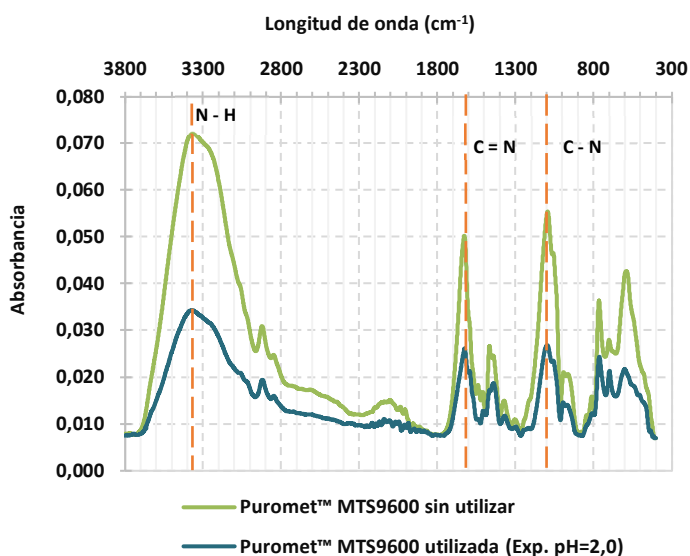


Figura 3.20. Espectro (ATR-FTIR) de la resina Puromet™ MTS9600 sin utilizar y utilizada después de un experimento a pH constante 2,0.

En la Figura 3.20 se observan las bandas características de la matriz de poliestireno-divinilbenceno y de los grupos funcionales bispicolilamina, así como la fuerte disminución de su intensidad como consecuencia de la adsorción metálica (experimento a pH=2,0). En el rango de longitud de onda de $3.700 - 3.000 \text{ cm}^{-1}$ se encuentra la banda correspondiente a las vibraciones de los grupos N-H y O-H, este último enlace posiblemente debido a la matriz. Seguidamente están la banda de valencia de los grupos C-H correspondientes a los anillos aromáticos derivados de los grupos bispicolilamina en el rango de longitud de onda de $3.000 - 2.900 \text{ cm}^{-1}$ y posteriormente el espectro correspondiente a los grupos C = C y C = N de los anillos piridínicos en el rango de la longitud de onda $1.700 - 1.400 \text{ cm}^{-1}$. Finalmente se encuentran los espectros correspondientes a una longitud de onda de $1.340 - 1.250 \text{ cm}^{-1}$ derivados de las vibraciones de los grupos C-N en las aminas aromáticas y los espectros de las vibraciones de los grupos C-N

presentes en las aminas alifáticas a una longitud de onda de 1.250 – 1.020 cm^{-1} . Especialmente el estrechamiento y disminución de la intensidad en todas aquellas bandas en las que está presente el nitrógeno se deben a la formación de enlaces de coordinación como resultado de la adsorción del cobre, es decir, a la formación de enlaces de coordinación (Sócrates, 2001).

En términos generales la influencia del pH sobre el proceso de adsorción del níquel pero no del cobre se justifica en base a las constantes de adsorción obtenidas experimentalmente por Grinstead (Grinstead, 1984b), siendo $1,3 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$ para el cobre y $3,8 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}$ para el níquel a $\text{pH}=2,0$, es decir 3,5 veces inferior la constante de adsorción del níquel frente a la constante de adsorción del cobre, y los pK_a o constantes de protonación de la resina quelante con grupos bispicolilamina, K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} ($\text{pK}_{a1}=-0,89-0,9$, $\text{pK}_{a2}=1,24-2,2$, $\text{pK}_{a3}=3,5-6,1$). La estabilidad del complejo metálico que se forma depende de la relación carga/radio del catión del complejo, siendo más estable a medida que aumenta (Romary *et al.*, 1968). Esta relación tiene un valor de 2,9 Angstrom $^{-1}$ para el cobre y de 2,7 Angstrom $^{-1}$ para el níquel, por lo que se corrobora que el complejo que forma el cobre siempre será más estable que el complejo que forma el níquel, por ello, a un mismo pH la resina adsorbe más cobre que níquel, tal y como se observa en las Figuras 3.18 y 3.19 donde a $\text{pH}=2,0$ la resina adsorbe un 100% de cobre mientras que el porcentaje de adsorción del níquel es del 90%. A medida que el pH disminuye, es decir la concentración de protones aumenta, las resinas siguen mostrando la misma afinidad por el cobre, pero aumenta la afinidad por los protones del medio frente al níquel, de ahí que su adsorción disminuya hasta un 60 % para $\text{pH}=0,8$ (pH de las aguas reales, Figura 3.18). En torno a este pH, la constante de adsorción del níquel disminuye de $3,8 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}$ hasta 8 L mol^{-1} (Grinstead, 1984b), mientras que la del cobre se mantiene, comenzando a competir los protones frente al níquel por los nitrógenos de la resina que

quedan libres sin protonar ($K_{a1}=1,3\times 10^{-1}$ - $7,8\text{ L mol}^{-1}$) para formar el ion amonio con uno de los nitrógenos terciarios de los grupos piridínicos, (NH^+), de ahí el menor porcentaje de adsorción del níquel (Figura 3.18). Cabe destacar que $\text{pH}=1,0$ quedan sin protonar un 84% de un nitrógeno piridínico (N_1) y un 10% del otro nitrógeno piridínico (N_2) (Ang *et al.*, 2018). El resto de los nitrógenos se encuentran o bien complejados con el cobre, en la mayor parte, o protonados.

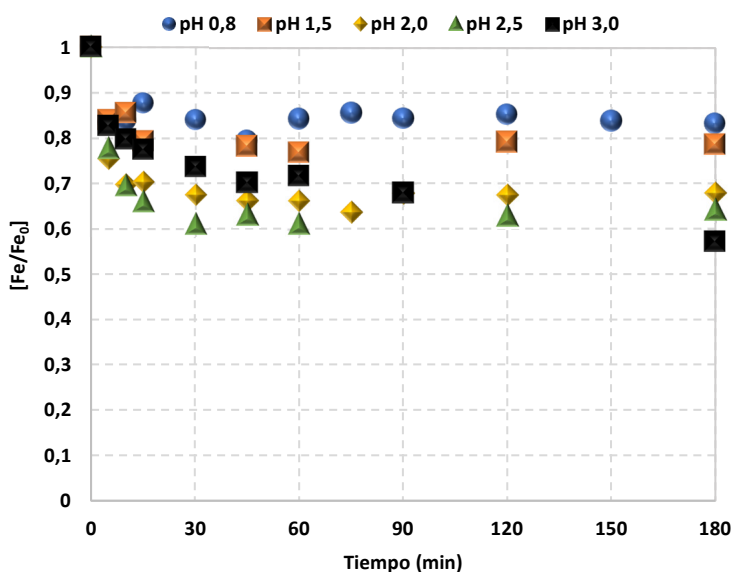


Figura 3.21. Evolución con el tiempo de la concentración de hierro adimensional a diferentes valores de pH ácidos agotados ($T=298\text{ K}$; $S/L=4/10$).

Finalmente, en relación con el comportamiento del hierro (Figura 3.21) cabe destacar como a medida que el pH aumenta, la adsorción de hierro es mayor, alcanzando valores de entre un 20 – 40%. Teniendo en cuenta que el hierro total del residuo original contiene ambas especies, Fe^{+2} y Fe^{+3} , las constantes de adsorción de ambas especies con la resina Puromet™ MTS9600 (181 L mol^{-1} para el hierro (III) y 23 L mol^{-1} para el hierro (II)) y el pH de precipitación de Fe^{+3} ($>2,2$), los resultados obtenidos en relación a la adsorción de hierro de la

Figura 3.21 se pueden corresponder con una mezcla de los fenómenos de adsorción y precipitación, este último, observado visualmente durante la realización del ciclo de experimentos.

Ajuste de los datos experimentales a modelos cinéticos

En el apartado 3.3.3. se describen los modelos matemáticos capaces de ajustar datos cinéticos de procesos de adsorción, obtenidos experimentalmente, siendo los modelos empíricos los de mayor éxito, y entre ellos los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden, dadas las ventajas de su fácil resolución matemática siendo su principal desventaja la dificultad en la interpretación física del fenómeno al que representan. En términos generales, en la bibliografía, dependiendo del sistema adsorbato-adsorbente, el ajuste puede ser a cualquiera de los dos modelos pseudo primer orden o pseudo segundo orden y de igual forma pueden representar control difusional o de velocidad de reacción. Dado que los modelos cinéticos teóricos no son concluyentes, en esta Tesis Doctoral se ha realizado el ajuste de los resultados experimentales de los sistemas $\text{Ni}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600 y $\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600 a ambos modelos empíricos, de pseudo primer y pseudo segundo orden. En la Tabla 3.9 se muestran los valores de los parámetros específicos obtenidos mediante ambos modelos cinéticos, además de los valores de los coeficientes de regresión r^2 , como prueba de la bondad de los ajustes realizados.

Del análisis de los coeficientes de regresión recogidos en la Tabla 3.9 se concluye que, para la mayoría de las condiciones de operación, la cinética del níquel se describe mediante un modelo cinético de pseudo segundo orden (parámetros con fondo amarillo) mientras que la cinética del cobre sigue un modelo de pseudo primer orden (parámetros con fondo verde). Sin embargo, se observa una tendencia opuesta a los valores más bajos de la relación S/L. En el caso del cobre, los valores de k_{s1} son ligeramente similares y se

encuentran en un rango de entre 0,23 y 0,37 min^{-1} dada la débil influencia de las variables de operación pH y relación S/L en las cinéticas de adsorción como se ha descrito anteriormente. Sin embargo, los valores observados en el caso del níquel para k_{s2} aumentan 390 veces al aumentar la relación S/L, encontrándose en el rango entre $1,18 \times 10^{-6}$ y $4,59 \times 10^{-4} \text{ kg min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$, y 2 veces, al disminuir el pH de operación entre 3,0 y 0,8, encontrándose en el rango entre $1,39 \times 10^{-4}$ y $2,94 \times 10^{-4} \text{ kg min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$. Este comportamiento se explica mediante la necesidad de un mayor tiempo de contacto para alcanzar las condiciones de equilibrio. Considerando el mejor ajuste de la Tabla 3.9 a los datos cinéticos de níquel y cobre en aguas reales (residuo líquido), en las Figuras 3.14, 3.15, 3.18 y 3.199 se muestran mediante líneas el ajuste a los modelos de pseudo segundo y pseudo primer orden para el níquel y el cobre, respectivamente.

Tabla 3.9. Parámetros cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden obtenidos de los experimentos cinéticos del estudio de la influencia de la relación S/L y del pH de operación.

Condiciones de operación	Pseudo primer orden				Pseudo segundo orden			
	$k_{s1,Ni}$ (min^{-1})	r^2	$k_{s1,Cu}$ (min^{-1})	r^2	$k_{s2,Ni}$ ($\text{kg min}^{-1} \text{mg}^{-1}$)	r^2	$k_{s2,Ni}$ ($\text{kg min}^{-1} \text{mg}^{-1}$)	r^2
S/L 1:10; pH 2,0	$7,23 \times 10^{-2}$	0,95	$2,91 \times 10^{-2}$	0,84	$5,72 \times 10^{-6}$	0,92	$1,18 \times 10^{-6}$	0,99
S/L 2:10; pH 2,0	$3,17 \times 10^{-2}$	0,82	$1,2 \times 10^{-1}$	0,86	$1,64 \times 10^{-6}$	0,94	$1,48 \times 10^{-5}$	0,96
S/L 3:10; pH 2,0	$4,00 \times 10^{-2}$	0,84	$2,3 \times 10^{-1}$	0,98	$2,41 \times 10^{-6}$	0,99	$5,74 \times 10^{-5}$	0,86
S/L 4:10; pH 2,0	$6,84 \times 10^{-2}$	0,87	$3,7 \times 10^{-1}$	0,98	$4,45 \times 10^{-6}$	0,99	$4,59 \times 10^{-4}$	0,77
pH 3,0; S/L 4:10	$6,04 \times 10^{-2}$	0,87	$2,9 \times 10^{-1}$	0,96	$3,84 \times 10^{-6}$	0,98	$1,39 \times 10^{-4}$	0,86
pH 2,5; S/L 4:10	$7,28 \times 10^{-2}$	0,90	$3,0 \times 10^{-1}$	0,97	$3,77 \times 10^{-6}$	0,98	$1,83 \times 10^{-4}$	0,82
pH 1,5; S/L 4:10	$6,08 \times 10^{-2}$	0,86	$3,1 \times 10^{-1}$	0,96	$6,57 \times 10^{-6}$	0,98	$2,09 \times 10^{-4}$	0,83
pH 0,8; S/L 4:10	$6,68 \times 10^{-2}$	0,73	$3,4 \times 10^{-1}$	0,93	$6,76 \times 10^{-6}$	0,94	$2,94 \times 10^{-4}$	0,88

Con el objetivo de corroborar los modelos cinéticos empíricos como los parámetros obtenidos mediante el ajuste, estos resultados se compararon con diferentes trabajos encontrados en la bibliografía para sistemas de adsorción de características similares en los que se utilizan también como adsorbentes resinas quelantes funcionalizadas con grupos bispicolilamina. Los resultados de la búsqueda bibliográfica se encuentran recogidos en la Tabla 3.10 dónde se muestran los parámetros característicos de cada uno de estos modelos, así como los valores de r^2 utilizados para valorar la bondad del ajuste. En la tabla se observa que tanto el cobre como el níquel, mayormente el cobre, se ajustan pertinentemente a ambos modelos empíricos, en condiciones experimentales de pH muy similares a las empleadas en este estudio, pH en torno a 2,0, y concentraciones del orden de magnitud en general bastante menor al empleado en este estudio, para el níquel $\approx 9.000 \text{ mg L}^{-1}$ y para el cobre $\approx 3.000 \text{ mg L}^{-1}$, a excepción del trabajo de Ajiboye et al (Ajiboye *et al.*, 2019) que trabajó con aproximadamente 6.000 mg L^{-1} de cobre. Con relación a las constantes cinéticas, pese a la disparidad de las condiciones experimentales encontradas en la bibliografía, se observa que la constante cinética de pseudo primer orden k_{s1} se encuentra mayoritariamente entre $0,20 \times 10^{-2}$ y $5,80 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, y las de pseudo segundo orden k_{s2} entre $4,72 \times 10^{-8}$ y $4,90 \times 10^{-2} \text{ kg min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$. En el caso de la constante cinética de pseudo primer orden, los valores de la bibliografía son dos órdenes de magnitud menores que los obtenidos en este estudio para el cobre. Sin embargo, en el caso del níquel, los valores están el rango de los encontrados en la literatura. Esta discrepancia se encuentra justificada por la disparidad de las condiciones experimentales empleadas en la literatura y más aún, con respecto a las de este estudio.

Tabla 3.10. Parámetros cinéticos de sistemas Ni^{2+}/Cu^{2+} /Bispolilamina tras el ajuste a modelos de pseudo primer y pseudo segundo, recogidos en la bibliografía.

Resina	Condiciones experimentales		Metales	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden		Referencia
				k_{s1} (min^{-1})	r^2	k_{s2} ($\text{kg min}^{-1} \text{mg}^{-1}$)	r^2	
Dowex M4195	Disolución sintética [Cu]=63,55 mg L^{-1} ; 1 g de resina; pH=2,0		Cu^{2+}	$2,0 \times 10^{-3}$	0,89	$4,72 \times 10^{-8}$	0,93	Gao <i>et al.</i> , 2013
Dowex M4195	Disolución sintética [Ni]=974 mg L^{-1} ; S/L=1/50; pH=2,0		Ni^{2+}	$7,5 \times 10^{-3}$	0,97			Liebenberg <i>et al.</i> , 2013
Dowex M4195 Lewatit® MonoPlus TP220	Disolución sintética 0,2 g resina 20 mL de disolución pH=2,0	[Cu]=0,06 mg L^{-1}	Cu^{2+}	$5,2 \times 10^{-2}$	0,90	$8,03 \times 10^{-4}$	1,00	Kołodziejńska <i>et al.</i> , 2014
		[Cu]=0,13 mg L^{-1}		$4,1 \times 10^{-2}$	0,86	$7,38 \times 10^{-4}$	0,99	
		[Cu]=0,19 mg L^{-1}		$2,2 \times 10^{-3}$	0,93	$3,12 \times 10^{-3}$	1,00	
		[Cu]=0,06 mg L^{-1}		$1,3 \times 10^{-1}$	0,99	$5,20 \times 10^{-5}$	0,98	
		[Cu]=0,13 mg L^{-1}		$5,8 \times 10^{-2}$	0,97	$3,13 \times 10^{-4}$	0,99	
		[Cu]=0,19 mg L^{-1}		$1,6 \times 10^{-2}$	0,83	$2,55 \times 10^{-4}$	1,00	
Dowex M4195	Disolución sintética [Cu]=1.080 mg L^{-1} ; 200 mL disolución 2 g de resina; pH=1,3		Cu^{2+}	$1,4 \times 10^{-2}$	0,96	$3,13 \times 10^{-7}$	0,99	Neto <i>et al.</i> , 2016
Dowex M4195	Disolución real en ácido		Ni^{2+}			$4,9 \times 10^{-2}$	0,99	Ajiboye <i>et al.</i> , 2019
	[Cu]=5.975 mg L^{-1} ; [Ni]=198,75 mg L^{-1} ; 0,1-0,5 g resina; pH=2,0		Cu^{2+}			$2,53 \times 10^{-5}$	0,99	

A pesar de la disparidad en el ajuste a modelos cinéticos empíricos existente en la bibliografía, en esta Tesis Doctoral se ha tomado como referencia para justificar los resultados obtenidos las conclusiones derivadas en la última y más extensa revisión bibliográfica realizada por Wang y Guo (Wang y Guo, 2020). En este trabajo se estudiaron las derivaciones matemáticas, los significados físicos y las aplicaciones de modelos de reacción de adsorción, modelos empíricos, modelos de difusión y modelos de adsorción sobre los centros activos. Como conclusión en este trabajo se recoge que, de forma general, aquellos procesos de adsorción donde se trabajan con altas concentraciones de adsorbato, el proceso de adsorción se desarrolla principalmente en la etapa inicial y los adsorbentes tienen pocos centros activos, se ajustan a modelos de pseudo primer orden siendo principalmente el control difusional la etapa controlante del transporte de materia. Por el contrario, aquellos procesos de adsorción que trabajan a bajas concentraciones de adsorbato, donde el proceso de adsorción se desarrolla principalmente en la etapa final y teniendo los adsorbentes abundantes centros activos se ajustan a modelos de pseudo segundo orden, siendo el control de la velocidad de adsorción la etapa controlante del transporte de materia (Guo y Wang, 2019; Wang y Guo, 2020). En este trabajo, dado que las concentraciones de ambos modelos son altas (níquel $\approx 9.000 \text{ mg L}^{-1}$ y para el cobre $\approx 3.000 \text{ mg L}^{-1}$) y el adsorbente, el mismo para ambos, la resina quelante Puromet™ MTS9600 con el grupo bicolilamina caracterizada por una elevada capacidad de captación (25 g L^{-1}), el paso determinante del proceso de adsorción y del comportamiento cinético puede venir dado dependiendo de si es en la etapa inicial o final donde se desarrolla el proceso de adsorción. Hay que tener en cuenta que las condiciones de concentración y centros activos del adsorbente están interrelacionadas como si de una relación sólido/líquido se tratara, por lo que es muy difícil establecer los

límites de cara a su influencia para describir el comportamiento de un sistema hacia modelos de pseudo primer orden o pseudo segundo orden. Sin embargo, claramente las curvas cinéticas de las Figuras 3.14, 3.15, 3.18 y 3.19 muestran como el níquel tiene un proceso de adsorción más lento, es decir el proceso de adsorción se desarrolla en la etapa final, no alcanzado el estado estacionario hasta un tiempo mayor de 50 minutos, dependiendo de las condiciones experimentales, mientras que el cobre a los 10 minutos (aproximadamente) ha alcanzado el estado estacionario, por lo que se trata de un proceso de adsorción desarrollado principalmente en la etapa inicial. Según Wang y Guo (Wang y Guo, 2020) este comportamiento, en términos generales, justifica que la cinética del níquel se ajuste a un modelo empírico de pseudo segundo orden y la cinética del cobre se ajuste a un modelo de pseudo primer orden.

A continuación, partiendo de los resultados obtenidos con los modelos empíricos de pseudo primer orden para el cobre y de pseudo segundo orden para el níquel, se ha analizado el sentido físico que pueden aportar, -difusión externa, interna (poro) o reacción química, de cara al diseño y escalado de un proceso de adsorción.

En la literatura existen numerosos modelos de adsorción enfocados a comprender qué tipo de control tiene más influencia en el transporte de materia final (Wang y Guo, 2020). En esta Tesis Doctoral y como etapa previa de cara al modelado matemático del proceso de adsorción de níquel y cobre mediante resinas quelantes con grupos bispicolilamina, se han seleccionado por su sencillez de resolución y por su mayor empleo, tal y como se describe en la bibliografía, el modelo de Boyd's para determinar la influencia la difusión externa y el modelo de Weber y Morris (W&M) para determinar la influencia de la difusión interna (poros) en el proceso de adsorción $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600. En cuanto a la influencia de la velocidad de

reacción en la transferencia de materia, dado que se han determinado las isothermas de equilibrio para ambos iones metálicos a partir de los datos experimentales de equilibrio, el control de la cinética de adsorción se ha validado en el Capítulo 5 donde se ha llevado a cabo el modelado matemático del proceso de adsorción de níquel y cobre empleando la resina quelante bispicolilamina Puromet™ MTS9600.

Análisis de la contribución de la difusión externa

Boyd et al. (Boyd *et al.*, 1947) dedujeron un modelo de transferencia de materia para describir la difusión del adsorbato a través de la película líquida (asumiendo gradiente lineal en el poro):

$$\frac{dq}{dt} = K_B [q_e - q(t)] \quad (3.3)$$

Donde:

- K_B (min^{-1}): constante de Boyd's.
- q_e : masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio (mg kg^{-1}).
- $q(t)$: masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en un instante t anterior al momento en el que se alcanza el equilibrio (mg kg^{-1}).

La ecuación fue validada empleando el simulador de procesos químicos Aspen Custom Modeler, desarrollado por Aspen Technologies. Los resultados de la estimación paramétrica, así como el grado de ajuste para cada experimento del estudio de la influencia de la relación S/L y del pH y para cada ión metálico se muestran a continuación en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11. Parámetros de ajuste y coeficiente de correlación obtenidos al aplicar el modelo de difusión externa de Boyd's a los experimentos S/L y pH de níquel y cobre con la resina Puromet™ MTS9600.

Ni							
pH 2,0							
S/L = 1/10		S/L = 2/10		S/L = 3/10		S/L = 4/10	
r ²	K _B [*]	r ²	K _B	r ²	K _B	r ²	K _B
0,99	9,82×10 ⁻²	0,93	6,20×10 ⁻²	0,96	7,30×10 ⁻²	0,97	1,14×10 ⁻¹
S/L = 4/10							
pH = 0,8		pH = 1,5		pH = 2,0		pH = 2,5	
r ²	K _B	r ²	K _B	r ²	K _B	r ²	K _B
0,90	9,81×10 ⁻²	0,96	9,61×10 ⁻²	0,97	1,14×10 ⁻¹	0,97	9,74×10 ⁻²
pH = 3,0							
r ²	K _B						
0,98	1,11×10 ⁻²						
Cu							
pH 2,0							
S/L = 1/10		S/L = 2/10		S/L = 3/10		S/L = 4/10	
r ²	K _B	r ²	K _B	r ²	K _B	r ²	K _B
0,93	4,20×10 ⁻²	0,99	1,61×10 ⁻¹	1,00	2,71×10 ⁻¹	1,00	4,40×10 ⁻¹
S/L = 4/10							
pH = 0,8		pH = 1,5		pH = 2,0		pH = 2,5	
r ²	K _B	r ²	K _B	r ²	K _B	r ²	K _B
1,00	4,72×10 ⁻¹	1,00	4,02×10 ⁻¹	1,00	4,40×10 ⁻¹	1,00	3,88×10 ⁻¹
pH = 3,0							
r ²	K _B						
1,00	3,60×10 ⁻¹						

* Unidades de K_B (min⁻¹)

Como se observa en la Tabla 3.11, el ajuste para todos los casos es mayor de 0,95, excepto para el caso del níquel cuando se trabaja pH 0,8 y en el caso del cobre cuando la relación S/L es 1/10, cuyos coeficientes de correlación se encuentran entre $0,90 < r^2 < 0,95$. El mejor ajuste corresponde al cobre con un coeficiente de correlación muy próximo a 1,0, siendo la constante de Boyd's del orden de $4,0 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ para casi todos los casos estudiados y

mayor que la K_B del níquel que se encuentra entre $9,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ y $4,0 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$. En términos generales se considera un buen ajuste para ambos iones metálicos, por lo que la etapa de difusión externa es una etapa a tener en cuenta en el diseño del proceso de adsorción $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600 en lecho fijo.

Análisis de la contribución de la difusión interna

Weber y Morris (W&M) (Weber y Morris, 1963) dedujeron un modelo de transferencia de materia para describir la difusión del adsorbato a través de los poros del adsorbente o difusión intrapartícula:

$$q(t) = K_{W\&M} t^{1/2} \quad (3.4)$$

Donde:

- $K_{W\&M}$ ($\text{mg kg}^{-1} \text{ min}^{1/2}$): constante de Boyd's.
- $q(t)$: masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en un instante t anterior al momento en el que se alcanza el equilibrio (mg kg^{-1}).

La ecuación fue validada empleando el simulador de procesos químicos Aspen Custom Modeler. El grado de ajuste de los datos experimentales del estudio de la influencia de la relación S/L y del pH y para cada anión metálico se encuentra entre $0,90 < r^2 < 0,93$. En las Figuras 3.22 - 3.25 se muestra la representación de los datos experimentales según la ecuación de W&M sin el ajuste a dicha ecuación, pero incorporando con líneas continuas y discontinuas el ajuste hipotético que requieren los datos experimentales.

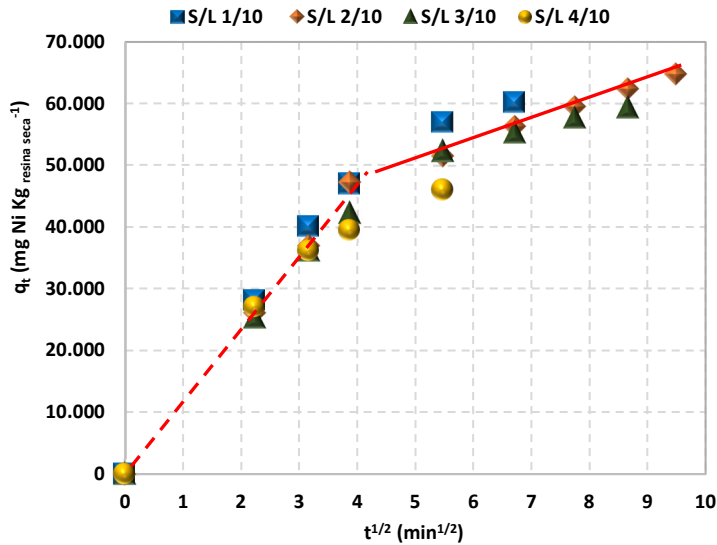


Figura 3.22. Representación de la ecuación de W&M empleando los datos experimentales del estudio de la influencia S/L del proceso de adsorción Ni²⁺/PurometTM MTS9600.

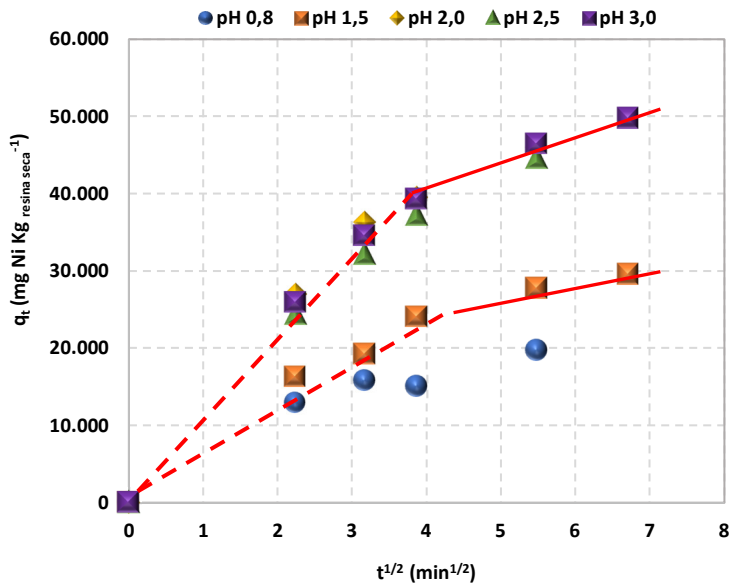


Figura 3.23. Representación de la ecuación de W&M empleando los datos experimentales del estudio del pH del proceso de adsorción Ni²⁺/PurometTM MTS9600.

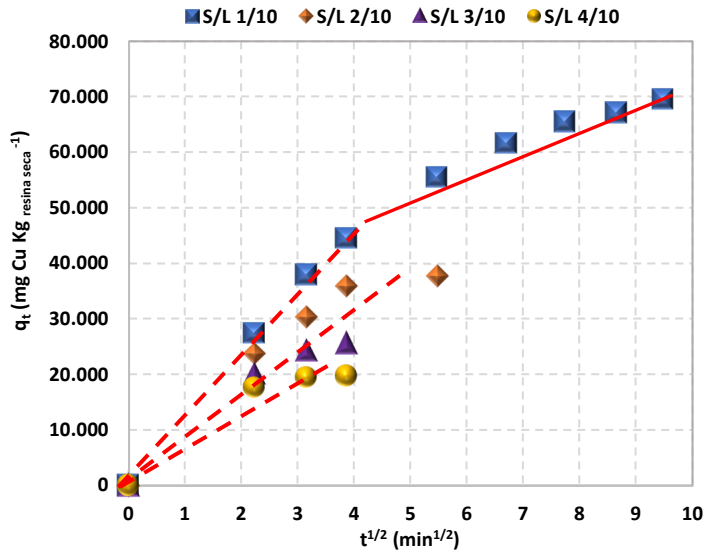


Figura 3.24. Representación de la ecuación de W&M empleando los datos experimentales del estudio del pH del proceso de adsorción Cu⁺²/Puromet™ MTS9600.

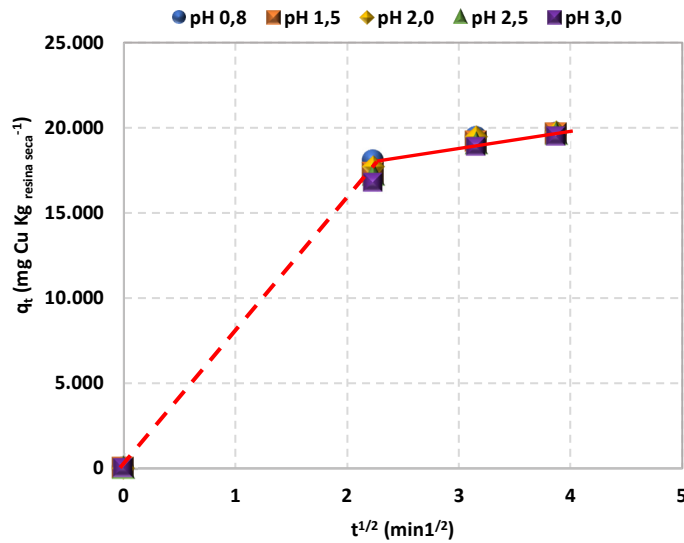


Figura 3.25. Representación de la ecuación de W&M empleando los datos experimentales del estudio del pH del proceso de adsorción Cu⁺²/Puromet™ MTS9600.

Como se puede observar en cualquiera de los cuatro casos representados en las Figuras 3.22 - 3.25, al ajustar los resultados experimentales a la ecuación de W&M, dado que, tal y como se ha mencionado anteriormente esta debe de pasar por el 0,0, se obtuvieron coeficientes de correlación $r^2 < 0,93$. Realizando un ajuste cualitativo (líneas continuas y discontinuas rojas de las Figuras 3.22 - 3.25) se comprueba que es necesario realizar el ajuste empleando dos ecuaciones en la que al menos una de ellas no pase por el 0,0, tal y como requiere W&M (líneas continuas). Esta situación la interpretan algunos autores en la bibliografía considerando i) que la difusión interna en la partícula (poro) no es la etapa dominante (Bhattacharyya y Sharma, 2004) dejando abierta la opción del control por reacción química o ii) que la difusión interna en la partícula (poro) suceda en dos etapas. La primera etapa (líneas continuas) se atribuye a la difusión en el macroporo y la segunda etapa (líneas discontinuas) se atribuye a la difusión en el microporo (Elmorsi, 2011). Como se deduce de los resultados obtenidos en este apartado, el estudio del control de la difusión en el poro según la ecuación de W&M en base a las cinéticas del níquel y del cobre, no ha sido determinante a la hora de asociar estos resultados y su ajuste al modelo de pseudo primer orden (níquel) o segundo orden (cobre), si bien es cierto y tal y como se ha descrito al inicio de este apartado, que los modelos empíricos de pseudo primer orden se asocian, en gran parte de los estudios, a control difusional y los de pseudo segundo orden a control de la velocidad de reacción. Por ello, partiendo de la base de que el control de la etapa de difusión externa, analizado con la ecuación de Boyd's, es una etapa a tener en cuenta en el diseño del proceso, la difusión en el poro o la velocidad de reacción química como etapas determinantes en el transporte de materia no se han podido relacionar tras este estudio con los modelos empíricos de pseudo primer o pseudo segundo orden, por lo que se analizan más específicamente en el Capítulo 5 relativo al modelado matemático del proceso de adsorción $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600 en lecho

fijo, teniendo en cuenta las conclusiones aquí obtenidas, así como la interpretación mayoritaria que de los modelos cinéticos que se realiza en la literatura.

3.4. Bibliografía

Ajiboye, A., Olashinde, F., Adebayo, O., Ajayi, O. (2019). Recovery of copper and nickel from polymetallic sulphate leach solution of printed circuit boards using Dowex M 4195. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 5(55), 1156 – 1164.

Al-Ghouti, M.A. y Da'ana D.A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393:122383.

Ali, S., Kazi, I., Ullah, N. (2015). New Chelating Ion-Exchange Resin Synthesized via the Cyclopolymerization Protocol and Its Uptake Performance for Metal Ion Removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 9689–9698.

Allen, S. J., Gan, Q., Matthews, R., Johnson, P. A. (2003). Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology*, 88(2), 143–152.

Ang, K.L., Li, D., Nikoloski, A.N. (2018). The effectiveness of ion exchange resins in separating uranium and thorium from rare earth elements in acidic aqueous sulfate media. Part 2. Chelating resins. *Minerals Engineering* 123, 8–15.

Ayawei, N., Ebelegi, A., Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, 11 páginas.

Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), 47–52.

Bhattacharyya, K y Sharma, A. (2004). Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1-3), 97 – 109.

Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*, 18(12), 1501 – 1507.

Botelho Junior, A.B, de Albuquerque Vicente, A., Romano Espinosa, D.C., Soares Tenório, J.A. (2019b). Recovery of metals by ion exchange process using chelating resin and sodium dithionite. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5), 4464-4469.

Botelho Junior, A. B., Dreisinger, D. B., Espinosa, D. C. R. (2019c). A Review of Nickel, Copper, and Cobalt Recovery by chelating ion exchange resins from mining processes and mining tailings. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 36(1), 199–213.

Botelho Junior, A.B., Jiménez Correa, M.M., Romano Espinosa, D.C., Dreisinger, D., Soares Tenório, J.A. (2018). Recovery of Cu (II) from nickel laterite leach using prereduction and chelating resin extraction: batch and continuous experiments. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(4), 924-929.

Botelho Junior, A.B., Vicente, A.D.A., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.A.S. (2019a). Effect of iron oxidation state for copper recovery from nickel laterite leach solution using chelating resin. *Separation Science and Technology*, 95(7), 1906–1914.

Boyd, G., Adamson, A., Myers L. (1947). The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites; kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 69(11), 2836 – 2848.

Canzano, S., Iovino, P., Leone, V., Salvestrini, S. (2012). Use and misuse of sorption kinetic data: A common mistake that should be avoided. *Adsorption Science and Technology*, 30(3), 217 – 226.

Chatterjee, P.K. y Sengupta, A.K. (2011). Interference-free detection of trace copper in the presence of EDTA and other metals using two complementary chelating polymers. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, 384, 432-441.

Chen, X., Lam, K. F., Zhang, Q., Pan, B., Arruebo, M., Yeung, K. L. (2009). Synthesis of highly selective magnetic mesoporous adsorbent. *Journal of Physical Chemistry*, 113(22), 9804–9813.

Deng, Z., Oraby, E.A., Eksteen, J.J. (2020). Cu adsorption behaviours onto chelating resins from glycine-cyanide solutions: Isotherms, kinetics and regeneration studies. *Separation and Purification Technology*, 236:116280.

Diniz, C. V., Ciminelli, V. S. T., Doyle, F. M. (2005). The use of the chelating resin Dowex M-4195 in the adsorption of selected heavy metal ions from manganese solutions. *Hydrometallurgy*, 78(3–4), 147–155.

Diniz, C. V., Doyle, F. M., Ciminelli, V. S. T. (2002). Effect of pH on the adsorption of selected heavy metal ions from concentrated chloride solutions by the chelating resin Dowex M-4195. *Separation Science and Technology*, 37(14), 3169–3185.

Dinu, M.V. y Dragan, E.S. (2008). Heavy metals adsorption on some iminodiacetate chelating resins as a function of the adsorption parameters. *Reactive & Functional Polymers*, 68, 1346-1354.

Edebali, S. y Pehlivan, E. (2016). Evaluation of chelate and cation exchange resins to remove copper ions. *Powder Technology*, 301, 520–525.

Elmorsi, T. (2011). Equilibrium Isotherms ad Kinetic Studies of Removal of Methylene Blue Dye by Adsorption onto Miswak Leaves as a Natural Adsorbent. *Journal of Enviornmental Protection*, 2(6), 817 – 827.

Fadel, D.A., El-Bahy, S.M., Abdelaziz, Y.A. (2016). Heavy metals removal using iminodiacetate chelating resin by batch and column techniques. *Desalination and Water Treatment*, 57(53) 1-11.

Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y. H., Indraswati, N., Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 616–645.

Foo, K. y Hameed, B. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10.

Freundlich, H. (1926). New conception in colloidal chemistry. En *Colloid and Capillary Chemistry*. Londres: Methuen & Co.

Gao J., Liu F., Ling P., Lei J., Li L., Li C., Li A. (2013). High efficient removal of Cu(II) by a chelating resin from strong acidic solutions: Complex formation and DFT certification. *Chemical Engineering Journal*, 222, 240 – 247.

García Asenjo, N. (2014). *Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales* (Tesis Doctoral). Universidad de Oviedo.

Gerente, C., Lee, V. K. C., Le Cloirec, P. y McKay, G. (2007). Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—Mechanisms and models review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(1), 41 – 127.

Giles, C.H., Macewan, T.H., Nakhwa, S.H., Smith, D. (1960). Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solutions adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, 3973-3993.

Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A. (1973). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755 – 765.

Grinstead, R.R. (1984a). New Developments in the Chemistry of XFS 4195 and XFS 43084 Chelating Ion Exchange Resins. En: Naden, D. y Streat, M. (editores) *Ion Exchange Technology*, (509 – 518). Ellis Horwood Limited: London.

Grinstead, R. (1984b). Selective absorption of copper, nickel, cobalt and other transition metal ions from sulfuric acid solutions with the chelating ion exchange resin XFS 4195. *Hydrometallurgy*, 12, 387 - 400.

Hinz, C. (2001). Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, 99(3), 225 – 243.

Hirayama, N. y Umehara, W. (1996). Novel separation of inorganic anions using a charged complex ion exchanger. *Analytica Chimica Acta*, 334 (1 - 2), 1 – 4.

Ho, Y. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681 – 689.

Ho, Y. y McKay, G. A. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332 – 340.

Ho, Y. y MacKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451 – 465.

Ho, Y., Ng J.C., McKay, G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. *Separation and Purification Methods*, 29(2), 189 – 232.

Huang, Y., Ma, X., Liang, G., Yan, Y., Wang, S. (2008). Adsorption behavior of Cr(VI) on organic-modified rectorite. *Chemical Engineering Journal*, 138(1 – 3), 187 – 193.

Hubicki, Z. y Kołodyńska, D. (2012). Selective removal of heavy metal ions from waters and waste waters using ion exchange methods. En: Kilislioglu, A. (editor), *Ion exchange technologies* (193 – 240) .IntechOpen.

Irving, H y Williams, J.P. (1948). Order of stability of metal complexes. *Nature*, 163, 746 – 747.

Kamari, A., Wan Ngah, W.S., Chong, M. Y., Cheah, M.L. (2009). Sorption of acid dyes onto GLA and H₂SO₄ cross-linked chitosan beads. *Desalination*, 249, 1180–1189.

Kołodyńska, D., Sofińska-Chmiel, W., Mendyk E., Hubicki, Z. (2014). DOWEX M 4195 and LEWATIT® MonoPlus TP220 in heavy metal ions removal from acidic streams. *Separation Science and Technology*, 49(13), 2003 – 2015.

Korkmaz, M., Özmetin, C, Fil, B. (2016). Modelling of Boron Removal from Solutions Using Purolite S 108 in a Batch Reactor. Mustafa Korkmaz, Cengiz Özmetin, Baybars Ali Fil. *Clean Soil Air Water*, 44 (8), 949–958.

Kuz'min, VI.; Kuz'min, DV. 2014. Sorption of nickel and copper from leach pulps of low-grade sulfide ores using Purolite S930 chelating resin. *Hydrometallurgy*, 141, 76-81.

Langmuir, I. (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Mica. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403.

Largitte, R. y Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 495 – 504

Lehto, J., Paajanen, A., Harjula, R., Leinonen, H. (1994). Hydrolysis and $H^+ Na^+$ exchange by Chelex 100 chelating resin. *Reactive Polymers*, 23(2–3), 135–140.

Li-Chun, L., Jiunn-Kwei, L., Ruey-Shin, J. (2008). Removal of Cu (II) and Ni (II) from aqueous solutions using batch and fixed-bed ion exchange processes. *Desalination*, 225, 249 – 259.

Liebenberg, C. J., Dorfling, C., Bradshaw, S. M., Akdogan, G. A., Eksteen, J. J. (2013). The recovery of nickel and cobalt from a sulphate bioleach solution using Dow M4195. *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Base Metals Conference 2013*, 269–282.

Littlejohn, P. y Vaughan, J. (2012). Selectivity of commercial and novel mixed functionality cation exchange resins in mildly acidic sulfate and mixed sulfate–chloride solution. *Hydrometallurgy*, 121–124, 90–99.

Littlejohn, P. y Vaughan J. (2014). Selective elution of nickel and cobalt from iminodiacetic acid cation exchange resin using ammoniacal solutions. *Hydrometallurgy*, 141, 24–30.

Ma, A., Abushaikh, A., Allen, S. J., McKay, G. (2019). Ion exchange homogeneous surface diffusion modelling by binary site resin for the removal of nickel ions from wastewater in fixed beds. *Chemical Engineering Journal*, 358, 1–10.

Malek, A., Farooq, S. (1996). Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon. *AIChE Journal*, 42 (11) 3191–3201.

McKay, G., y Allen, S.J. (1980). Surface mass transfer processes using peat as an adsorbent for dyestuffs. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 58, 521 – 526.

Mendes, F.D. y Martins, A.H. (2004). Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins. *International Journal of Mineral Processing*, 74, 359 – 371.

Montgomery, J. M. (1985). *Water Treatment: Principles and Design*. Nueva York: John Wiley and Sons, INC.

Nativ, M., Goldstein, S., Schmuckler, G. (1975). Kinetics of ion-exchange processes accompanied by chemical reactions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 37, 1951 – 1956

Neto, I., Sousa, C., Brito, M., Futuro, A., Soares, H. (2016). A simple and nearly-closed cycle process for recycling copper with high purity from end of life printed circuit boards. *Separation and Purification Technology*, 164, 19-27.

Outola, P., Leinonen, H., Ridell, M., Lehto, J. (2001). Acid/base and metal uptake properties of chelating and weak base resins. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 19(4), 743-756.

Plazinski, W., Rudzinski, W., Plazinska, A. (2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152(1-2), 2 -13.

Qiu, H., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., Zhang, Q. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University – SCIENCE A*, 10, 716 – 724.

Riley, A. L., Pepper, S. E., Canner, A. J., Brown, S. F., Ogden, M. D. (2018). Metal recovery from jarosite waste—A resin screening study. *Separation Science and Technology*, 53(1), 22–35.

Romary, J.K., Barger, D., Bunds, J.E. (1968). New multidentate alpha-pyridyl ligand coordination of bis(2-pyridylmethyl)amine with transition metal ions. *Inorganic Chemistry*, 7(6), 1142 – 1145.

Rudzinski, W. y Plazinski, W. (2006). Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate theory of interfacial transport. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(33), 16514 – 16525.

Rudzinski, W. y Plazinski, W. (2009). On the applicability of the pseudo-second order equation to represent the kinetics of adsorption at solid/solution interfaces: A theoretical analysis based on the statistical rate theory. *Adsorption*, 15(2), 181–192.

Saiz Conde, J. (2015). *Diseño de nanoadsorbentes magnéticos funcionalizados para la eliminación de arsénico de aguas subterráneas contaminadas* (Tesis Doctoral). Universidad de Cantabria.

Saiz, J., Bringas, E., Ortiz, I. (2014). Functionalized magnetic nanoparticles as new adsorption materials for arsenic removal from polluted waters. *Chemical Technology and Biotechnology*, 89 (909-918).

Seggiani, M., Vitolo, S., D'Antone, S. (2006). Recovery of nickel from Oromulsion fly ash by iminodiacetic acid chelating resin. *Hydrometallurgy*, 81 (1), 9–14.

Sengupta, A.K. y Zhu, Y. (1992). Metals Sorption by Chelating Polymers: a Unique Role of Ionic Strength. *AIChE Journal*, 38(1), 153 – 157.

Sengupta, A. K., Zhu, Y., Hauze, D. (1991). Metal(II) Ion Binding onto Chelating Exchangers with Nitrogen Donor Atoms: Some New Observations and Related Implications. *Environmental Science and Technology*, 25(3), 481–488.

Simonin, J. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254–263.

Shipley, H.J., Yean, S., Kan, A.T., Tomson M.B. (2009). Adsorption of arsenic to magnetite nanoparticles: effect of particle concentration, pH, ionic strength, and temperature. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28:509–515 (2009).

Sirola, K., Laatikainen, M., Lahtinen, M., Paatero, E. (2008). Removal of copper and nickel from concentrated ZnSO₄ solutions with silica-supported chelating adsorbents. *Separation and Purification Technology*, 64(1), 88–100.

Smedley, P. L. y Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517–568.

Socrates, G.: (2001) Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts. Chichester: Wiley.

Sofińska-Chmiel, W., Kołodyńska, D. (2018). Application of ion exchangers for the purification of galvanic wastewater from heavy metals. *Separation Science and Technology*, 53(7), 1097–1106.

Spencer, J., Stevens, J., Perry, C., Murphy, DM. (2018). An EPR investigation of binding environments by N-donor chelating exchange resins for Cu extraction from aqueous media. *Inorganic Chemistry*, 57(17) 10857 – 10866.

Srivastava, V. C., Mall, I.D., Mishra, I.M. (2006). Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. *Chemical Engineering Journal*, 117, 79 – 91.

Taqvi, S., Hasany, S., Bhanger, M. (2008). Zn(II) ions removal from aqueous solution by Karachi beach sand, a mixed crystal systems. *Separation and Purification Technology*, 61(2), 153 – 160.

Turner, A. y Holmes, L.A. (2015). Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water. *Environmental Chemistry*, 12(5), 600 – 610.

Ulloa, L., Bringas, E., San-Román, M.F. (2020). Simultaneous separation of nickel and copper from acid sulfuric using chelating weak base resins. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*,

Ungarish, M. y Aharoni, C. (1981). Kinetics of chemisorption. Deducing kinetic laws from experimental data. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 77(5), 975–985.

Vinod, V. P., Anirudhan, T. S. (2003). Adsorption behaviour of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay. *Water, Air, and Soil Pollution*, 150(1–4), 193–217.

Wang, J. y Guo, X. (2019). A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 288: 111100.

Wang, J., y Guo, X. (2020). Review Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390:122156.

Weber, W. y Morris, J. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31 – 60.

Wołowicz, A. y Hubicki, Z. (2012). The use of the chelating resin of a new generation Lewatit MonoPlus TP-220 with the bis-picolylamine functional groups in the removal of selected metal ions from acidic solutions. *Chemical Engineering Journal*, 197, 493 – 508.

Xu, Z., Cai, J., Pan, B. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 14, 155 – 176.

Zainol, Z. y Nicol, M.J. (2009). Ion-exchange equilibria of Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} and Mg^{2+} with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748. *Hydrometallurgy*, 99, 175–180.

Zhu, Y., Millan, E., Sengupta, A.K. (1991). Toward separation of toxic metal (II) cations by chelating polymers: Some noteworthy observations. *Reactive Polymers*, 13, 241 – 253.

Zong, L., Liu, F., Chen, D., Zhang, X., Ling, C., Li, A. (2018). A novel pyridine-based polymer for highly efficient separation of nickel from high-acidity and high-concentration cobalt solutions. *Chemical Engineering Journal*, 334, 995-1005.

CAPÍTULO 4

REGENERACIÓN DE RESINAS QUELANTES Y RECUPERACIÓN SELECTIVA DE NÍQUEL Y COBRE



“Cuando sientes esa alegría, haces los experimentos correctos, dejas que el material te diga hacia dónde ir y, a cada paso, te dice cuál ha de ser el siguiente ...”

Bárbara McClintock. Citogenetista

Capítulo 4

4.1. Definición del sistema de desorción/recuperación

El diseño integrado de un proceso de separación basado en la tecnología de adsorción debe tener en cuenta las siguientes etapas: i) adsorción selectiva de los solutos de interés, ii) desorción (regeneración o elución) de los solutos previamente captados por el sólido adsorbente y iii) gestión de las disoluciones agotadas de regeneración y del sólido adsorbente saturado. La mayor parte de los esfuerzos técnicos asociados al diseño de un proceso de adsorción se dirigen a las etapas de adsorción/desorción, sin embargo, la viabilidad económica del proceso podría estar condicionada por los costes asociados a la gestión de residuos. Es por ello, que el desarrollo de procesos de adsorción en los que se contemple la recuperación de solutos con valor añadido es una alternativa de elevado interés y totalmente alineada con los principios de la Economía Circular (Gómez-Pastora *et al.*, 2014).

En este sentido, el diseño de un proceso de regeneración tiene un doble objetivo: i) restaurar la capacidad de adsorción inicial de la resina con el fin de alargar su tiempo de vida útil reduciendo así mismo, los costes de gestión del adsorbente agotado y ii) facilitar la recuperación de aquellos solutos de interés presentes en las disoluciones de regeneración, reduciendo así los costes de gestión de las mismas y creando valor añadido que compensaría los costes intrínsecos del proceso de separación (San Román *et al.*, 2012; Saiz *et al.*, 2014; Ulloa *et al.*, 2020a y 2020b).

En la literatura se describen diferentes métodos para llevar a cabo la regeneración de los adsorbentes saturados, los cuales se clasifican en tres grupos principales: biológicos, térmicos y químicos. La Tabla 4.1 muestra una comparativa de las ventajas y desventajas de cada uno de estos métodos (Sheintuch y Matatov-Meytal, 1999; Sabio *et al.*, 2004; Zhu *et al.*, 2009; Momina y Suzylawati, 2018; Vakilia *et al.*, 2019).

En el caso particular de la regeneración de adsorbentes empleados en la captación de metales pesados, lo más habitual es emplear procesos químicos debido a su sencillez, eficacia y bajo coste. Aunque la selección del agente de regeneración depende fundamentalmente del sistema adsorbato/adsorbente, hay otras variables que tienen gran influencia en la eficacia del proceso regeneración/recuperación tales como el pH, la temperatura, la unidad de masa de adsorbente por volumen de disolución de regeneración (relación S/L), el modo y el tiempo de contacto entre las fases, la concentración del agente de regeneración y la presencia de especies competitivas (Dhankhar y Hooda, 2011; Chatterjee y Abraham, 2019).

Los principales agentes químicos de regeneración propuestos en la bibliografía para llevar a cabo la regeneración de adsorbentes empleados en la captación de metales pesados son: i) ácidos minerales tales como el ácido clorhídrico (Li *et al.*, 2019), ácido sulfúrico (Nenov y Bonev, 2010) y ácido nítrico (El-Bahy, 2018), ii) bases como el hidróxido sódico (Fernandes *et al.*, 2012) y el hidróxido amónico (Sun *et al.*, 2013), iii) agentes quelantes como el EDTA (Cui *et al.*, 2013) y iv) sales inorgánicas como el cloruro sódico, nitrato potásico, carbonato sódico y sulfato sódico (Deng *et al.*, 2020).

Tabla 4.1. Clasificación general de los métodos de regeneración de adsorbentes.

Método	Ventajas	Inconvenientes	Influencia de variables
Biológico	Recuperación completa de la capacidad de adsorción mediante biodegradación de los compuestos orgánicos adsorbidos en el adsorbente a través de la formación de compuestos iónicos.	<ul style="list-style-type: none"> • Adecuado para adsorbatos orgánicos. • Toxicidad de algunos contaminantes. • Biofouling en los poros del adsorbente. • Bajas velocidades de regeneración. 	<ul style="list-style-type: none"> • Naturaleza y tipo de microorganismos y adsorbentes. • Concentración del adsorbente. • Condiciones para el crecimiento microbiano. • Estructura molecular de los adsorbatos orgánicos.
Térmico	<ul style="list-style-type: none"> • Es el método más ampliamente utilizado. • Adecuado para escala industrial. 	<ul style="list-style-type: none"> • Necesidad de altas temperaturas. • Alto coste. • No se puede llevar a cabo in situ. • Generación de gases contaminantes. • Pérdidas de masa y capacidad del adsorbente. • Regeneración incompleta. 	<ul style="list-style-type: none"> • Tiempo y temperatura de calentamiento. • Tipo de adsorbato y adsorbente.
Químico	<ul style="list-style-type: none"> • Bajo coste. • Elevada velocidad de regeneración. • Tiempos de proceso cortos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Modificación de las propiedades superficiales de los adsorbentes. • Generación de residuos. • Necesidad de etapas de purificación de la disolución regenerante. • Regeneración incompleta. 	<ul style="list-style-type: none"> • Concentración del agente de regeneración. • Solubilidad del adsorbato en la disolución de regeneración. • Propiedades del adsorbente. • pH de la disolución.

Una vez que el adsorbente se satura y finaliza el período de vida útil, éste debe ser gestionado de forma apropiada ya que dependiendo de su composición y del tipo de soluto adsorbido, puede catalogarse como un residuo peligroso. En el caso concreto de los adsorbentes cargados con metales pesados, estos se pueden considerar como fuentes secundarias para la recuperación de metales a través de un proceso adecuado de regeneración. Cuando se eluyen los metales y se acumulan en las disoluciones de regeneración, estos son susceptibles de ser recuperados mediante tecnologías de electrodeposición, electroextracción y precipitación química (Dhankhar y Hooda 2011; Coman *et al.*, 2013). Por otro lado, los adsorbentes agotados se suelen gestionar mediante incineración o depósito en vertedero bajo condiciones controladas para evitar la transferencia de contaminación al suelo o a las aguas subterráneas y/o superficiales (Bystrzejewska-Piotrowska *et al.*, 2009).

Tal y como se describe en los Capítulos 1 y 3, las resinas quelantes con grupos funcionales nitrogenados interactúan con los metales en disolución a través de diferentes mecanismos dependiendo del pH (concentración de protones) y de la matriz de la disolución. El análisis de los trabajos previos permite concluir que la captación de cationes metálicos tiene lugar a través de interacciones electroestáticas o reacciones de quelación promovidas por el par de electrones libres de los átomos de nitrógeno (Elwakeel, 2010). La identificación del mecanismo de adsorción aporta información relevante para diseñar la etapa de regeneración del adsorbente. Cuando el adsorbato forma un complejo de quelación estable con el grupo funcional de la resina, es necesario utilizar un agente complejante o simplemente una sustancia que aporte protones, hidroxilos u otras especies a la resina quelante (dependiendo de su grupo funcional y forma iónica) de tal forma que desplace la reacción de quelación permitiendo la desorción del metal (Atia *et al.*, 2007).

En el caso concreto de la regeneración de las resinas quelantes con grupos bispicolilamina previamente empleadas en la adsorción de níquel y cobre (Capítulo 3), la bibliografía recoge trabajos en los que se emplean diferentes tipos de agentes regenerantes para llevar a cabo la elución de los metales de interés. A continuación, se describen brevemente diferentes ejemplos de la bibliografía en los que se ha llevado a cabo la regeneración de agentes quelantes caracterizadas principalmente por el grupo funcional bispicolilamina o similares. Liebenberg et al. (Liebenberg *et al.*, 2013) analizaron el comportamiento de la resina Dow XUS43605 (grupo funcional hidroxipropilpicolilamina) empleada en la separación de níquel y cobre de lixiviados biológicos sintéticos. En una primera fase analizaron la etapa de adsorción de ambos metales en columna para posteriormente llevar a cabo la desorción de ambos metales empleando disoluciones de H_2SO_4 con diferentes concentraciones y bajo un número diferente de volúmenes de lecho. En este estudio se llegó a la conclusión de que un 90% del níquel captado por la resina era desorbido empleando dos volúmenes de lecho de H_2SO_4 con una concentración de $20,0 \text{ g L}^{-1}$. Sin embargo, bajo estas condiciones únicamente era posible eluir un 35% del cobre acumulado en la resina. Spencer et al. (Spencer *et al.*, 2018) estudiaron los mecanismos de complejación del cobre empleando tanto la resina Dowex M4195 funcionalizada con grupos bispicolilamina. Los autores evaluaron inicialmente la desorción de cobre empleando disoluciones ácidas concentradas (H_2SO_4 1,0 -2,0 M) que provocan la protonación de los átomos de nitrógeno. Sin embargo, el lavado ácido resultó ser insuficiente para conseguir valores adecuados de desorción de cobre, siendo necesaria una segunda etapa de lavado con NH_4OH 1,0 – 2,0 M. Deng et al (Deng *et al.*, 2020) evaluaron el comportamiento de la resina PurometTM MTS9600 (funcionalizada con el grupo bispicolilamina) como agente para la separación selectiva de cobre con respecto al oro presentes en disoluciones generadas durante la lixiviación

con glicina de menas metálicas. En ese estudio se llevó a cabo la regeneración de las resinas en medio básico empleando una disolución formulada con glicina 3,0 M, NaOH 3,0 M y NaCl 3,0 M. Bajo estas condiciones se obtuvieron porcentajes de desorción de cobre superiores al 84%. Qiu et al (Qiu *et al.*, 2018) sintetizaron la resina quelante ter-butil 2-picoliamina-N-acetateina (PS-AMPY) para llevar a cabo la separación selectiva de cobre de electrolitos con elevadas concentraciones de níquel. Debido a la diferente afinidad de la resina hacia ambos metales, era posible obtener disoluciones con purzas de níquel entre el 99% y el 100% dependiendo del número de volúmenes tratados. La desorción de cobre se realizó de forma eficaz empleando ácido sulfúrico 2,0 M obteniendo disoluciones con relaciones molares Cu/Ni=20. Zhu et al (Zhu *et al.*, 2015) diseñaron una resina quelante con grupos amino para llevar a cabo la separación de níquel y cobre de disoluciones salinas. En este trabajo se demostró que la presencia de níquel tenía un efecto sinérgico positivo sobre la eliminación de cobre. Se obtuvieron porcentajes de desorción de ambos metales superiores al 99% empleando entre 22 y 25 volúmenes de lecho de HCl al 15%. Shaaban et al. (Shaaban *et al.*, 2014) sintetizaron una resina con grupos aminoxima para llevar a cabo la adsorción de cobre, níquel y cinc de disoluciones acuosas. La eficacia de adsorción depende del pH de la disolución, obteniendo valores óptimos de adsorción en el rango entre 5,4 y 6,0 con afinidades que varían de la siguiente forma $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Pb}^{+2}$. La regeneración de la resina se llevó a cabo con HNO_3 0,2 N obteniendo porcentajes de desorción de cobre, níquel y plomo tras 5 ciclos de operación de 89%, 92% y 85%, respectivamente. Sun et al. (Sun *et al.*, 2013) desarrollaron una resina quelante basada en el anclaje de moléculas de ácido orótico sobre una matriz de poliestireno para llevar a cabo la eliminación de cobre de disoluciones acuosas. La resina mostró una excelente capacidad de adsorción de cobre en medio sulfato y posteriormente se llevó a cabo la regeneración con disoluciones de NH_4OH con concentraciones entre

un 1% y un 2%. Gando-Ferrerira et al. (Gando-Ferrerira *et al.*, 2011) emplearon la resina quelante Diaion CR11 funcionalizada con grupos $-N(CH_2COOH)_2$ para llevar a cabo la separación selectiva de Cr^{3+} y Cu^{2+} de disoluciones sintéticas. La resina mostró una mayor afinidad hacia el cobre que hacía el cromo. La regeneración se llevó a cabo en dos etapas; la primera con HCl 1,0 M que permitió una desorción completa de cobre, mientras que la segunda se llevó a cabo con NaOH y H_2O_2 para promover la elución del cromo. Kołodzyńska et al. (Kołodzyńska *et al.*, 2014) estudiaron la desorción de cobre, que previamente había sido adsorbido desde medios cloruro y sulfato ($63,5 \text{ mg L}^{-1}$, S/L 1/500), en la resina Dowex M4195 funcionalizada con grupos bispicolilamina. Empleando ácido sulfúrico e hidróxido de amonio determinaron que la desorción con el hidróxido de amonio alcanzó valores mayores del 96% independientemente del medio de procedencia. Por otro lado, la desorción con ácido sulfúrico fue menor del 67%, también independientemente del medio de procedencia. Mendes y Martins (Mendes y Martins, 2004) comprobaron que la resina Dowex M4195 con grupos bispicolilamina, se podía regenerar con H_2SO_4 1,0 M produciéndose la desorción de los metales previamente adsorbidos tales como níquel (78,2%), cobalto, hierro, cinc, menos cantidades de cobre y cantidades muy bajas de aluminio, manganeso y magnesio. Sin embargo, cuando se utilizó 1,6 M HCl se eliminó más níquel (96,4%) y menos cobalto y hierro en comparación con el ácido sulfúrico. Finalmente, el porcentaje de elución del cobre superó el 80% usando NH_4OH 1,0 M. En este sentido, existe un amplio contexto en la bibliografía que considera como regenerante adecuado para la desorción de cobre de polímeros quelantes con grupos bispicolilamina a las disoluciones de hidróxido de amonio (Chatterjee y Sengupta, 2011).

El análisis de los resultados de adsorción de níquel y cobre mostrados en el Capítulo 3 de la presente Tesis Doctoral, ha permitido plantear la hipótesis de

que la adsorción de níquel y cobre con la resina Puromet™ MTS9600 tiene lugar a través de un mecanismo de quelación de diferente intensidad, tal y como se deduce de las constantes de adsorción determinadas por Grinstead (Grinstead, 1984a), $1,3 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$ para el cobre y $3,8 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}$ para el níquel (a pH=2,0). Como se describe en el Capítulo 3, la estabilidad de estas constantes se debe a la relación carga/radio del catión del complejo, siendo más estable a medida que aumenta (Romary *et al.*, 1968). Esta relación tiene un valor de $2,9 \text{ Angstrom}^{-1}$ para el cobre y de $2,7 \text{ Angstrom}^{-1}$ para el níquel. Ambos iones metálicos forman complejos de índice de coordinación 4 (enlaces dativos con los 3 nitrógenos de los grupos aminos de la resina quelante y el oxígeno de una molécula de agua del medio) y de estructura plano-cuadrada mediante la formación de cuatro orbitales híbridos vacíos dsp^2 , con los orbitales atómicos 3d, 4s y 4p. Este comportamiento unido a la gran variabilidad en la selección de los agentes quelantes que se ha observado tras el estudio del estado del arte sugiere que la desorción de níquel y cobre podría requerir de la utilización de agentes de regeneración diferentes para facilitar la desorción selectiva de ambos metales.

En los siguientes apartados, se describirá el proceso desorción de níquel y cobre en dos etapas para llevar a cabo la regeneración de la resina Puromet™ MTS9600 previamente empleada en la etapa de adsorción de metales presentes en el ácido agotado objeto de estudio con concentraciones medias de níquel, cobre y hierro de $9,0 \text{ g L}^{-1}$, $3,0 \text{ g L}^{-1}$ y $24,0 \text{ g L}^{-1}$. En la literatura se encuentran estudios que seleccionan como agentes de regeneración H_2SO_4 para la desorción de níquel y/o NH_4OH para la desorción de cobre, de resina quelantes con grupos bispicolilamina cargadas con diferentes iones metálicos como cobalto y níquel (Rosato *et al.*, 1984); cobre, níquel, cobalto, hierro, y cinc (Jeffers, 1985); cadmio, plomo, cobre y calcio (Zhu *et al.*, 1990); níquel y cobre (Sengupta *et al.*, 1991; Sengupta y Zhu, 1992); cobre, níquel, cobalto y

cinc (Nagib *et al.*, 1999); o cobre, níquel, cobalto, plomo, hierro y manganeso (Diniz *et al.*, 2005) alcanzando óptimas eluciones de ambos metales por separado con respecto al resto y en cada eluyente, - $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{HCl})/\text{níquel}$ y $\text{NH}_4\text{OH}/\text{cobre}$ - aunque no completamente dependiendo de la composición de la matriz inicial y de la carga metálica de la resina, es decir del porcentaje y composición del proceso de adsorción. En base a los estudios previos, en esta Tesis Doctoral se propone un lavado en serie de la resina con disoluciones de H_2SO_4 con concentraciones en el rango de 1,0 M a 4,0 M y con disoluciones de NH_4OH con concentraciones en el rango de 1,0 M a 4,0 M, con el objetivo de seleccionar las condiciones de operación de acuerdo a un doble objetivo: i) maximizar los porcentajes de desorción de ambos metales para conseguir recuperar el máximo de la capacidad inicial de adsorción de la resina y por tanto, aumentar su vida útil y ii) facilitar la recuperación selectiva de ambos metales en disoluciones independientes que puedan ser posteriormente valorizables. La Figura 4.1 resume la metodología experimental propuesta para evaluar la regeneración y la reutilización de las resinas empleadas previamente en el proceso de adsorción, permitiendo al mismo tiempo la recuperación selectiva de níquel y cobre. Este procedimiento se encuentra detallado en el Capítulo 2.

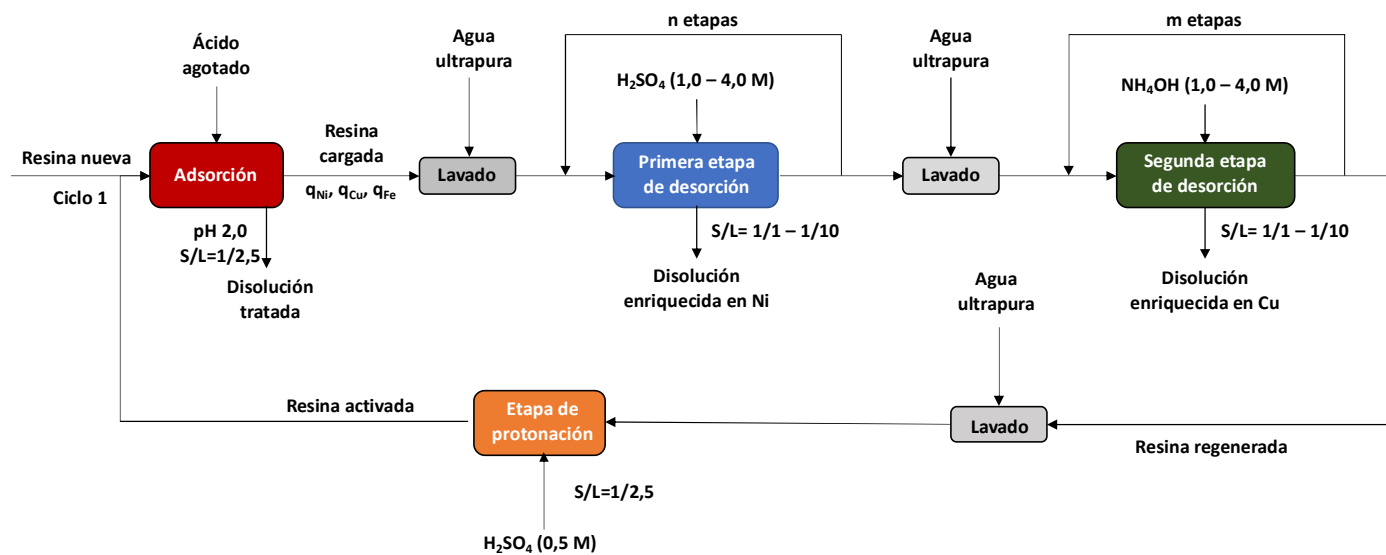


Figura 4.1. Metodología experimental propuesta para la regeneración y reutilización de la resina Puromet™ MTS9600.

4.2. Evaluación de la eficacia de la etapa de desorción de la resina quelante Puromet™ MTS9600

Este apartado tiene como objetivo analizar la influencia de las siguientes variables de operación: i) tipo y concentración del agente de regeneración (H_2SO_4 y NH_4OH con concentraciones en el rango entre 1,0 M y 4,0 M), ii) la relación masa de resina frente a volumen de disolución de regeneración ($\text{S/L}=1/1\text{-}1/10$) y iii) número de etapas consecutivas de lavado de la resina, sobre la eficacia de regeneración de la resina Puromet™ MTS9600 empleada en el estudio de adsorción, todo ello para dos modos de operación que implican el intercambio del orden de las etapas de regeneración (ácido+base o base+ácido).

4.2.1. Regeneración de la resina quelante Puromet™ MTS9600: etapas ácido (H_2SO_4) + base (NH_4OH)

Previamente a la realización de los experimentos de adsorción, se obtuvo una resina cargada con metales mediante el procedimiento descrito en el apartado 2.3.2 (Capítulo 2). Para ello se pusieron en contacto 100 g de resina nueva con 250 mL de ácido agotado ($\text{S/L}=2,5$) durante 3 horas controlando el pH en un valor de 2,0 empleando una disolución de NaOH 5,0 M. Bajo dichas condiciones, los porcentajes de eliminación de níquel, cobre y hierro resultaron ser $\approx 80\%$, $\approx 99\%$ y $\approx 30\%$ respectivamente, obteniendo valores iniciales de concentración en el adsorbente de $q_{\text{Ni}}=46.406$, $q_{\text{Cu}}=10.833$ y $q_{\text{Fe}}=29.045 \text{ mg kg}_{\text{resina seca}}^{-1}$.

La Tabla 4.2. muestra un resumen de las condiciones experimentales empleadas en el estudio de regeneración. Los experimentos se llevaron a cabo mediante el procedimiento experimental descrito en el apartado 2.3.1 (Capítulo 2) que aparece ilustrado en la Figura 2.5 y de forma más específica en la Figura 4.1. La resina se lavó “n” veces con ácido sulfúrico y “m” veces

con hidróxido amónico hasta obtener porcentajes de desorción de níquel y cobre inferiores al 2%. Ambos agentes fueron seleccionados en base a estudios previos (apartado 4.1) y a las recomendaciones del suministrador comercial (Purolite, 2020). Aunque el estudio inicial se llevó a cabo lavando primeramente la resina con el ácido y luego con la base, también se estudió la influencia de la permutación del orden de las etapas de lavado sobre la eficacia de la regeneración de la resina cuantificado a través de los porcentajes de desorción de níquel y cobre calculados mediante la ecuación (2.3). Finalmente, como se describe en el Capítulo 3, aunque para las condiciones de adsorción pH 2,0 y S/L 4/10 se observa una adsorción de un 30% de hierro, teniendo en cuenta i) que el hierro total del residuo original contiene ambas especies, Fe^{+2} y Fe^{+3} (mayoritariamente Fe^{+2}), ii) que las constantes de adsorción de ambas especies con la resina Puromet™ MTS9600 son $1,8 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$ y $2,3 \times 10^1 \text{ L mol}^{-1}$ para el Fe^{+3} y Fe^{+2} respectivamente (Grinstead, 1984b) y iii) que el Fe^{+3} precipita a $\text{pH} > 2,2$, se considera que dicha adsorción no es tal, sino que se puede corresponder con una mezcla de los fenómenos de deposición sobre la superficie, mínima adsorción y precipitación, tal y como se observa visualmente durante la realización del ciclo de experimentos y tras realizar un lavado con agua. En el agua de limpieza se recupera prácticamente el 100% del hierro adsorbido. En este sentido, la presencia de hierro en las disoluciones de regeneración se puede considerar despreciable y por lo que se ha tenido en cuenta en el presente estudio.

1ª etapa de regeneración (H_2SO_4)

Las Figuras 4.2-4.4 muestran los porcentajes de desorción (D (%)) i) de níquel y cobre cuando la resina cargada se lava “n” veces con disoluciones de H_2SO_4 con las concentraciones y relaciones S/L recogidas en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Condiciones experimentales empleadas en el análisis de la eficacia de la regeneración de la resina PurometTMMTS9600.

	[H ₂ SO ₄] (M)	[NH ₄ OH] (M)	S/L
Influencia de la concentración de H ₂ SO ₄ y de la relación S/L	1	2	1/1 1/2,5 1/5 1/10
	2		
	4		
Influencia de la concentración de NH ₄ OH y de la relación S/L	2	1	
		2	
		4	

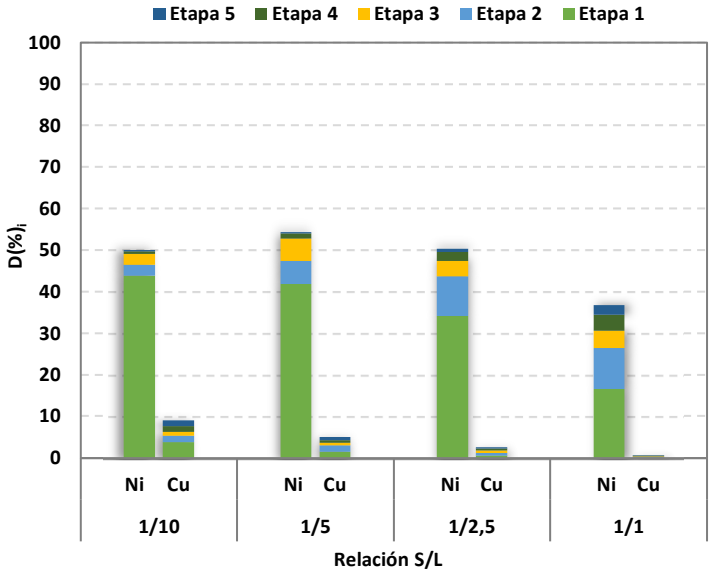


Figura 4.2. Porcentajes de desorción de níquel y cobre obtenidos al regenerar la resina cargada con H₂SO₄ 1,0 M y diferentes relaciones S/L (Figura 4.1, 1ª etapa).

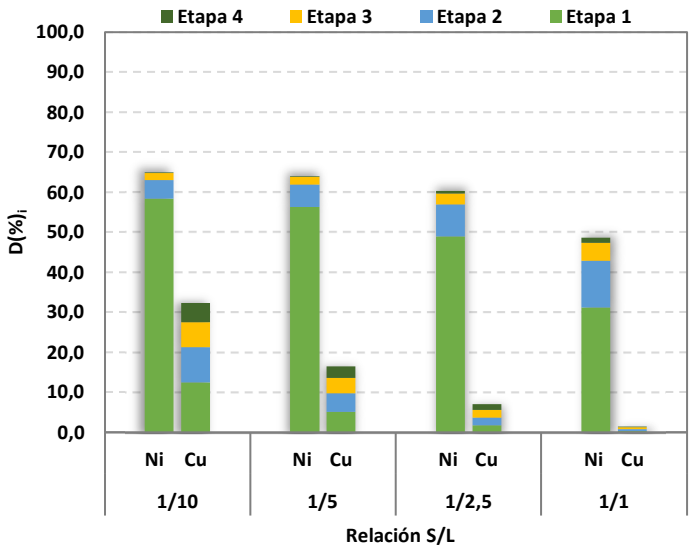


Figura 4.3. Porcentajes de desorción de níquel y cobre obtenidos al regenerar la resina cargada con H_2SO_4 2,0 M y diferentes relaciones S/L (Figura 4.1, 1ª etapa).

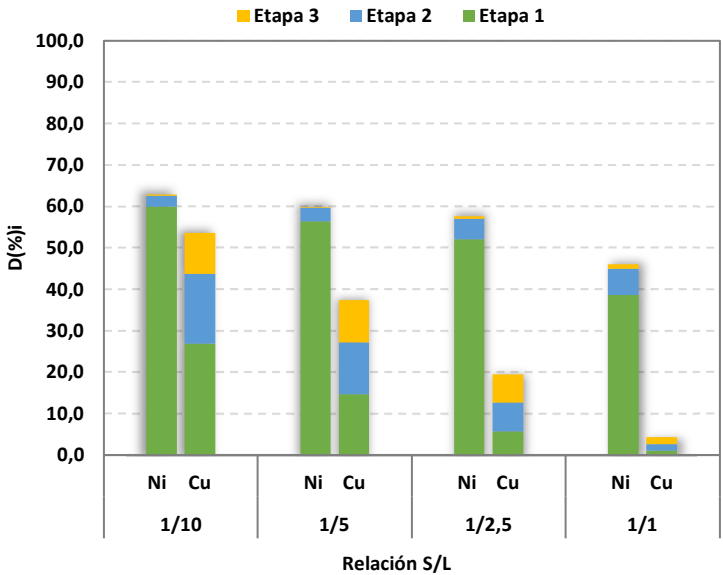


Figura 4.4. Porcentajes de desorción de níquel y cobre obtenidos al regenerar la resina cargada con H_2SO_4 4,0 M y diferentes relaciones S/L (Figura 4.1, 1ª etapa).

Los resultados mostrados en las Figuras 4.2-4.4 confirman que la regeneración de la resina con ácido sulfúrico (1ª etapa de regeneración) da lugar a mayores porcentajes de desorción de níquel que de cobre. Los porcentajes de desorción de níquel varían desde un 36% (1,0 M H_2SO_4 S/L 1/1) hasta un 64% (2,0 M H_2SO_4 S/L 1/10) mientras que el cobre se eluye con eficacias en un rango entre 0,5% (1,0 M H_2SO_4 S/L 1/1) y 53% (2,0 M H_2SO_4 S/L 1/10), dependiendo de las condiciones de operación seleccionadas.

Asimismo, se puede observar que el aumento tanto de la concentración de ácido sulfúrico (4,0 M) como del volumen de la disolución de regeneración por unidad de masa de resina tratada (reducción de la relación S/L, 1/10) favorecen la desorción tanto del níquel ($\approx 63\%$) como del cobre ($\approx 53\%$) y reduce el número de etapas de desorción necesarias (3 etapas) para alcanzar valores estables del porcentaje de desorción. En el caso del níquel se muestra que los porcentajes de desorción aumentan, en torno al 10% para todas las relaciones S/L cuando la concentración de ácido sulfúrico aumenta desde 1,0 hasta 2,0 M. Sin embargo, el aumento a 4,0 M no mejora los porcentajes de desorción obtenidos con ácido sulfúrico 2,0 M que varían desde un 48% (S/L=1) hasta un 64% (S/L=1/10). Por el contrario, la concentración de ácido sulfúrico tiene una influencia significativa sobre la desorción de cobre. Los porcentajes de desorción de cobre obtenidos mediante la regeneración de la resina con ácido sulfúrico 4,0 M, son 6 u 8 veces mayores que aquellos obtenidos con ácido sulfúrico 1,0 M para todas las relaciones S/L (p.e., para la relación S/L=1/10 el porcentaje de desorción de cobre aumenta desde un 9% hasta un 54% cuando la concentración de ácido aumenta desde 1,0 M a 4,0 M).

Los resultados de desorción también mostraron que la elución de los metales mejora al aumentar el volumen de disolución de ácido sulfúrico por unidad de masa de resina, especialmente a concentraciones bajas de ácido. Por

ejemplo, utilizando ácido sulfúrico 2,0 M (ver Figura 4.3) los porcentajes de desorción de níquel y cobre aumentan desde un 48 % hasta un 64% y desde un 1% hasta un 32% respectivamente, cuando la relación S/L varía desde 1/1 hasta 1/10. Por otro lado, el número de etapas de desorción necesarias para alcanzar los máximos porcentajes de elución disminuye desde 5 hasta 3 cuando la concentración de ácido sulfúrico aumenta desde 1,0 M hasta 4,0 M. Cuando la relación S/L varía de 1/1 a 1/10, el volumen de la disolución de regeneración por unidad de masa sólida aumenta, lo que da lugar a valores de concentración de metal en la disolución más bajos, y por lo tanto gradientes de concentración más altos que promueven la desorción del metal.

De forma cualitativa, los resultados del proceso de desorción de níquel y cobre observados en las Figuras 4.2 – 4.3 se explican en base principalmente a los fenómenos de adsorción relacionados con las constantes de adsorción de níquel y cobre y con la protonación de los nitrógenos de la resina quelante.

Al aumentar la concentración de ácido H_2SO_4 , aumentan los protones, que compiten con el cobre y el níquel adsorbido en las resinas con el objetivo de protonar los grupos amino de la misma a pesar de la estabilidad de los complejos $\text{Cu}+\text{bispicolilamina}$ ($1,3 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$) y $\text{Ni}+\text{bispicolilamina}$ ($3,8 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$) (Grinstead, 1984a). Hay que tener en cuenta que, cuando la resina quelante bispicolilamina se encuentra solamente en medio ácido, (H_2SO_4 mayor o igual a 2,0 M) tiene un 99% de los nitrógenos piridínicos y un 86% del nitrógeno alifático protonados, lo que da idea de la tendencia de la resina a protonarse (rango de $\text{pK}_{a1}=-0,89-0,9$, $\text{pK}_{a2}=1,24-2,2$, $\text{pK}_{a3}=3,5-6,1$) Ang et al. (Ang *et al.*, 2018). Aun así, a pesar de la estabilidad de los complejos -muy alta para el cobre-, la desorción de ambos iones metálicos en las mejores condiciones (Figura 4.4, 4,0 M y S/L 1/10), forzando el equilibrio, alcanza el

53% para el cobre y del 63% para el níquel, lo que, por otra parte, pone en evidencia la solidez de ambos metales con la resina quelante (Figura 4.5).

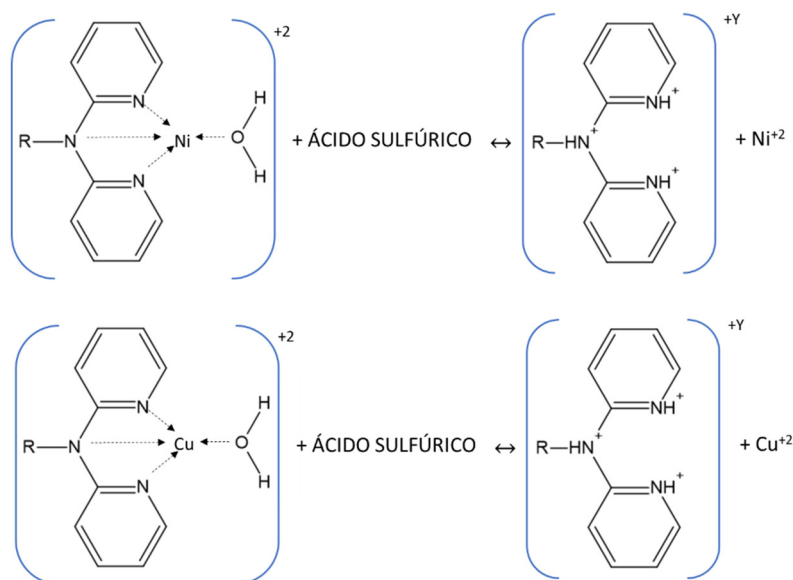


Figura 4.5. Mecanismo de elución de níquel y cobre, adsorbidos por la resina quelante bispicolilamina en contacto con ácido sulfúrico (protones).

2^{da} etapa de regeneración (NH₄OH)

Las Figuras 4.6-4.8 muestran los porcentajes de desorción (D(%))_i de níquel y cobre cuando las resinas cargadas se lavan “m” veces con disoluciones de NH₄OH (2^a etapa de regeneración) con las concentraciones y relaciones S/L mostradas en la Tabla 4.1. Para llevar a cabo la segunda etapa de regeneración, previamente la resina cargada se lavó dos veces con una disolución de H₂SO₄ 2,0 M utilizando la misma relación S/L empleada en el contacto básico (ver resultados en la Figura 4.3).

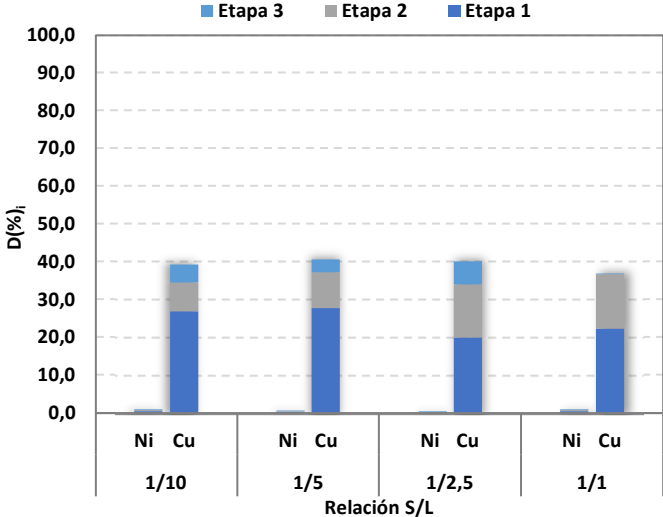


Figura 4.6. Porcentajes de desorción de níquel y cobre obtenidos al regenerar la resina con NH_4OH 1,0 M y diferentes relaciones S/L (Figura 4.1, 2ª etapa). Resinas previamente tratadas con H_2SO_4 2,0 M Figura 4.2 (1ª etapa).

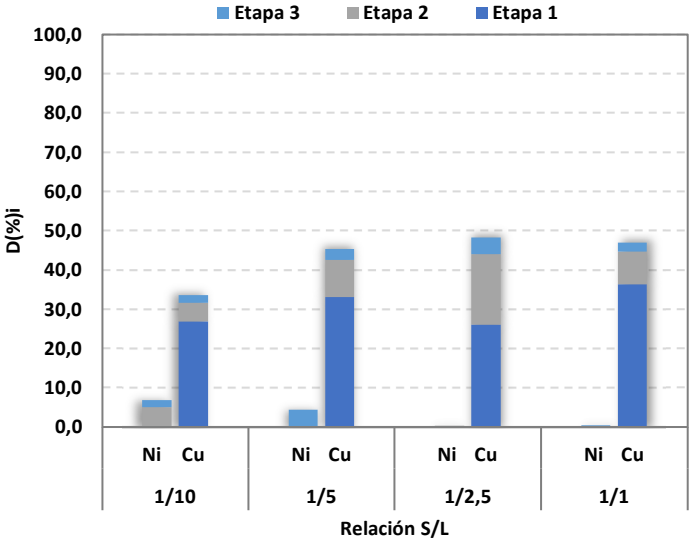


Figura 4.7. Porcentajes de desorción de níquel y cobre obtenidos al tratar la resina con NH_4OH 2,0 M y diferentes relaciones S/L (Figura 4.1, 2ª etapa). Resinas previamente tratadas con H_2SO_4 2,0 M Figura 4.2 (1ª etapa).

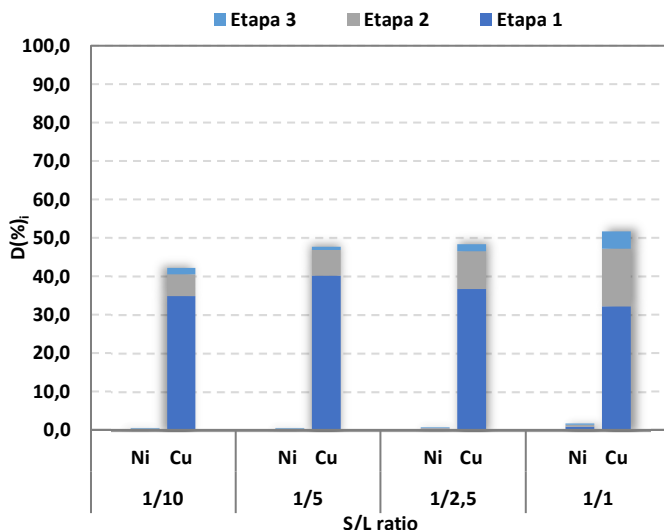


Figura 4.8. Porcentajes de desorción de níquel y cobre obtenidos al tratar la resina con NH_4OH 4,0 M y diferentes relaciones S/L (Figura 4.1, 2ª etapa). Resinas previamente tratadas con H_2SO_4 2,0 M (Figura 4.2 (1ª etapa)).

Los resultados mostrados en las Figuras 4.6 - 4.8 confirman la eficacia del hidróxido de amonio como agente de regeneración para llevar a cabo la elución de cobre de la resina PurometTMMTS9600 cargada. Como se puede observar, el lavado básico de la resina no mejora la desorción de níquel obteniéndose porcentajes de desorción de dicho metal inferiores al 10% para todas las condiciones experimentales. Los porcentajes de desorción de cobre obtenidos mediante el lavado de la resina con hidróxido amónico variaron entre el 34% (2,0 M NH_4OH S/L 1/10) y el 54 % (4,0 M NH_4OH S/L 1/1). La influencia de la relación S/L en la segunda etapa de regeneración se puede considerar despreciable para todas concentraciones de NH_4OH . Los menores porcentajes de desorción de cobre con hidróxido amónico se obtienen a relaciones S/L=1/10 (Figuras 4.6 – 4.8) debido a la alta elución observada en la etapa previa de regeneración con ácido sulfúrico (Figura 4.3). Teniendo en cuenta la primera etapa (desorción con H_2SO_4 2,0 M), los porcentajes totales

de desorción calculados a partir de los resultados obtenidos tras las dos etapas de regeneración, $D(\%)_{Cu} H_2SO_4$ 2,0 M (Figura 4.3) + $D(\%)_{Cu} NH_4OH$ 1,0 – 4,0 M (Figuras 4.6 - 4.8), se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Porcentajes de desorción de cobre tras las etapas de regeneración. 1ª etapa de regeneración (H_2SO_4) y 2ª etapa de regeneración (NH_4OH).

	$[H_2SO_4]=2,0\text{ M}$ $[NH_4OH]=1,0\text{ M}$	$[H_2SO_4]=2,0\text{ M}$ $[NH_4OH]=2,0\text{ M}$	$[H_2SO_4]=2,0\text{ M}$ $[NH_4OH]=4,0\text{ M}$
S/L=1/1	≈ 37,0	≈ 48,0	≈ 52,0
S/L=1/2,5	≈ 43,0	≈ 55,0	≈ 52,0
S/L=1/5	≈ 48,0	≈ 62,0	≈ 57,0
S/L=1/10	≈ 55,0	≈ 66,0	≈ 63,0

Como se observa en la Tabla 4.3, cuando la concentración de NH_4OH aumenta desde 1,0 M hasta 2,0 M los porcentajes de desorción de cobre aumentan en torno a un 10% independientemente de la relación S/L; sin embargo, cuando la concentración aumenta hasta 4,0 M no se observa una mejora significativa en la desorción de cobre, obteniéndose porcentajes de desorción superiores al 60%. Del análisis general de los datos de desorción, se puede concluir que la máxima eficacia y selectividad en la desorción de níquel y cobre se obtiene con disoluciones de H_2SO_4 y NH_4OH 2,0 M, para la relación S/L 1/1.

De forma cualitativa, los resultados del proceso de desorción de níquel y cobre observados en las Figuras 4.2 – 4.4 y 4.6 – 4.8 se explican en base principalmente a los fenómenos de adsorción relacionados con las constantes de adsorción de níquel y cobre con el agente quelante hidróxido de amonio, en lo que se denomina complejación por sustitución. El mecanismo de elución de cobre adsorbido por la resina quelante con grupos bispicolilamina en contacto con hidróxido de amonio se encuentra representado de manera esquemática en la Figura 4.9. La presencia del NH_4OH ($NH_3 + H_2O$) en el medio donde se encuentra el complejo Cu+bispicolilamina es capaz desplazar el equilibrio hacia la formación del complejo tetraamino cobre(II) $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$

debido al elevado valor de constante global de formación, $\beta_4 = 10^{11,8} \text{ mol}^{-4} \text{ L}^{-4}$, caracterizado además por ser un complejo muy estable, con una geometría molecular cuadrada plana y número de coordinación $n=4,0$ (Zhu *et al.*, 1990). En el caso del níquel, la mayor parte es desorbido con el ácido sulfúrico. En presencia de hidróxido de amonio también se desorbe dado que, al igual que sucede con el cobre, la constante global de formación del complejo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$, $\beta_4 = 10^{9,2} \text{ mol}^{-4} \text{ L}^{-4}$ es elevada, aunque 100 veces menor que la de cobre. Este fenómeno se observa en el apartado siguiente, cuando se invierten las etapas de regeneración.

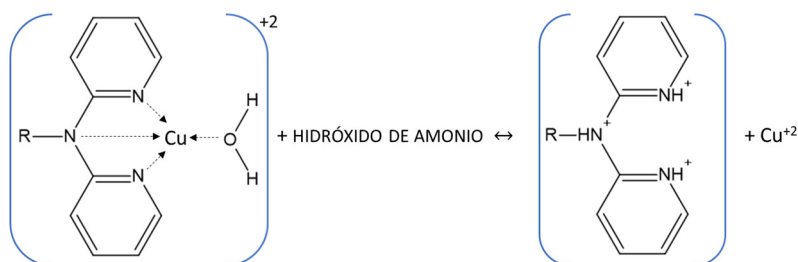


Figura 4.9. Mecanismo de elución de cobre de la resina quelante con grupos bispicolilamina en contacto con hidróxido de amonio.

En una cierta proporción, tanto níquel como cobre no se pueden desorber de la resina con cualquiera de las variables estudiadas y rango de concentraciones analizadas.

El comportamiento de ambos iones metálicos va en la línea de los trabajos reportados en el apartado 4.1, así como de otros trabajos que se encuentran en la literatura. Diniz *et al.*, (Diniz *et al.*, 2002) estudiaron la desorción de diferentes metales incluyendo níquel y cobre de la resina comercial Dow M4195 funcionalizada con grupos bispicolilamina, concluyendo que el 71,5% del níquel era desorbido con ácido sulfúrico 1,0 M, mientras que la elución de cobre fue despreciable; Mendes y Martins, (Mendes y Martins, 2004) también estudiaron la adsorción y desorción de diferentes metales pesados en la

resina Dowex M4195, sus resultados mostraron que el 78,2% de níquel se desorbía con el ácido sulfúrico y el 82,1% de cobre con hidróxido de amonio. Littlejohn y Vaughan (Littlejohn y Vaughan, 2012) alcanzaron desorciones de níquel del 93% y hasta un 60% de cobre empleando también ácido sulfúrico 1,0 M partiendo de la resina comercial Lewatit MonoPlus TP 220, en una segunda etapa con NH_4OH 5,0 M se consiguió recuperar un 40% de cobre y apenas un 7% de níquel. Ajiboye et al (Ajiboye *et al.*, 2019) utilizaron también la resina comercial Dowex M4195 para recuperar cobre de una corriente procedente de la gestión de residuos electrónicos, esta corriente contenía principalmente cobre y para la desorción se utilizó una disolución 2,0 M de ácido sulfúrico, consiguiendo alcanzar una recuperación de aproximadamente el 75% del cobre retenido por la resina. Como se puede deducir de los resultados encontrados en la literatura, los agentes de desorción ácido sulfúrico e hidróxido de amonio resultan claves en la desorción de níquel y cobre, dependiendo los porcentajes de desorción de ambos iones metálicos de las variables de operación como son concentración del eluyente y la relación S/L. Como se ha venido describiendo en este capítulo, los porcentajes de desorción obtenidos en esta Tesis Doctoral se consideran muy adecuados y en línea con los que se encuentran en la literatura, tal y como se concluye del análisis del estado del arte del apartado 4.1, teniendo en cuenta que se ha trabajado con un residuo líquido, es decir con una matriz original, compleja en composición y sobre todo con elevadas concentraciones de metales - níquel, cobre y hierro de $9,0 \text{ g L}^{-1}$, $3,0 \text{ g L}^{-1}$ y $24,0 \text{ g L}^{-1}$ -, que pocas veces se encuentran estudiados en la literatura de procesos de adsorción/desorción.

4.2.2. Regeneración de la resina quelante Puomet™ MTS9600: etapas base (NH₄OH) + ácido (H₂SO₄)

Diniz et al. (Diniz *et al.* 2005) obtuvieron resultados prometedores al emplear 1,0 M de ácido sulfúrico para desorber níquel (72,4% de lo adsorbido) y 4,0 M de hidróxido de amonio para desorber cobre (99%) partiendo de resinas quelantes con los grupos bispicolilamina y concentraciones de absorbatos de 47,5 mg L⁻¹ de níquel y 85 mg L⁻¹ de cobre entre otros metales. A la vista de los resultados estudiaron un cambio en las etapas de regeneración para poder con ello determinar el efecto que puede tener sobre la elución de ambos metales. Los autores consideraron que el orden en que se introducen estos eluyentes puede tener un resultado significativo en la recuperación general de cada metal y en la facilidad de separación, dados los mecanismos de adsorción/desorción y los actores que forman parte de estos procesos como son los protones y la formación de los complejos amoniacaes. El cambio en el orden de los eluyentes mejoró el porcentaje de desorción total del níquel pasando de un 72,4% (ácido+base) a un 84,5% (base + ácido), pero empeoró la desorción del cobre pasando de un 99% (ácido + base) a un 74,5% (base + ácido). En el caso del níquel la mejora se atribuyó a la formación del estable complejo amoniacal ($\beta_4 = 10^{9,2} \text{ mol}^{-4} \text{ L}^{-4}$) y los peores resultados del cobre se atribuyen a la precipitación del hierro (III) del medio.

En cualquier caso cuando se emplea el sistema base+ácido la selectividad del proceso decae fuertemente. Para comprobar si este patrón se cumple en el sistema Ni⁺²/Cu⁺²/Puomet™ MTS9600 de esta Tesis Doctoral y si dicha configuración afecta a la eficacia de desorción global, se realizaron una serie de experimentos invirtiendo el orden de las etapas de regeneración, comenzando con NH₄OH 2,0 M seguido de H₂SO₄ 2,0 M. La Tabla 4.4 muestra la comparación de los porcentajes de desorción de níquel y cobre obtenidos con ambas configuraciones del proceso de regeneración.

Tabla 4.4. Porcentajes totales de desorción de níquel y cobre obtenidos mediante regeneración con ácido sulfúrico e hidróxido amónico empleando ambas configuraciones de proceso: i) ácido + base y ii) base + ácido

	Orden etapas regeneración	H ₂ SO ₄		NH ₄ OH		Desorción total	
		D(%) _{Ni}	D(%) _{Cu}	D(%) _{Ni}	D(%) _{Cu}	D(%) _{Ni}	D(%) _{Cu}
S/L=1/1	Ácido + Base	48,6	1,5	3,5×10 ⁻¹	46,9	49,0	48,4
	Base + Ácido	8,9	0,14	33,0	50,2	41,9	50,3
S/L=1/2.5	Ácido + Base	60,2	7,0	1,6×10 ⁻¹	52,0	60,4	59,0
	Base + Ácido	8,2	3,5×10 ⁻¹	38,4	56,2	46,5	56,5
S/L=1/5	Ácido + Base	64,0	16,5	2,1×10 ⁻¹	48,4	64,2	64,9
	Base + Ácido	7,1	6,9×10 ⁻¹	41,7	61,9	48,8	62,6
S/L=1/10	Ácido + Base	64,8	32,3	5,7×10 ⁻¹	36,5	65,4	68,8
	Base + Ácido	8,6	9,2×10 ⁻¹	43,4	64,7	52,0	65,6

(*) Los datos con fondo amarillo corresponden a la 1ª etapa de regeneración.

De acuerdo con la información mostrada en la Tabla 4.4 se concluye que cuando la primera etapa de regeneración se realiza con hidróxido amónico, ambos metales se desorben de forma simultánea obteniéndose porcentajes de desorción de níquel y cobre en los rangos de 33% - 43,4% y 50,2% - 64,7%, respectivamente (S/L de 1/1 a 1/10). Estos resultados van en la línea de los observados por Diniz et al. (Diniz *et al.*, 2005) que alcanzaron en la misma situación un 64,1% y un 74,7% de níquel y cobre desorbidos respectivamente. En la segunda etapa de regeneración con ácido sulfúrico, se obtienen porcentajes de desorción de níquel inferiores al 9,0 % siendo la elución de cobre prácticamente despreciable. De igual forma, estos resultados están en concordancia con los observados por Diniz et al. (Diniz *et al.*, 2005) que alcanzaron en la misma situación un 20,4% de desorción de níquel y despreciable desorción de cobre. Si se comparan estos resultados con los obtenidos con la configuración ácido + base, se llega a la conclusión de que el ácido sulfúrico es el responsable de la desorción de níquel (48,6% - 64,8%) (S/L de 1/1 a 1/10) mientras que el hidróxido amónico es eficaz en la desorción de cobre (36,5% - 52,0%) (S/L de 1/10 a 1/2,5). Los porcentajes totales de desorción mostrados en la columna derecha de la Tabla 4.3 confirman que la eficacia global de la desorción de cobre no depende de la configuración de las etapas de regeneración, obteniéndose porcentajes de desorción similares para todas las relaciones S/L estudiadas. Sin embargo, los porcentajes globales de desorción de níquel aumentan entre un 7 % y un 15 % cuando la regeneración se realiza empleando la configuración ácido + base en vez de la opción base + ácido. El mejor de los resultados para la opción ácido + base ofrece una desorción de níquel del 65,4 % y de cobre del 68,8% frente a la opción base + ácido que ofrece una desorción de níquel de un 52% y de cobre del 65,6 %, a lo que hay que añadir una menor selectividad en

este último caso, pues ambos metales se absorben a la vez en la primera etapa, es decir, con el hidróxido de amonio (Diniz *et al.*, 2005).

4.2.3. Cinéticas de desorción de níquel y cobre

Una vez analizada la influencia de las condiciones de operación sobre la eficacia de regeneración de la resina, se estudió la etapa de desorción desde un punto de vista cinético. Para ello se realizaron por duplicado dos experimentos cinéticos de adsorción en tanque agitado (ver apartados 2.2.1 y 2.3.2) en el que se emplearon 100 g de resina cargada mediante contacto con 250 mL del residuo líquido objeto de estudio de esta Tesis Doctoral (Tabla 2.1, Capítulo 2). Los resultados cinéticos de la etapa de adsorción se muestran en las Figuras 3.12 y 3.13 del apartado 3.3.4 del Capítulo 3. La desorción de níquel se llevó a cabo mediante 4 lavados consecutivos de 2 horas con 1,0 L litro de H_2SO_4 2,0 M (relación S/L=1/10). Tras 2 lavados con agua ultrapura para eliminar el exceso de ácido, se realizaron 3 lavados de 1 hora con 1 litro de NH_4OH 2,0 M (relación S/L=1/10) para favorecer la desorción del cobre. Las Figuras 4.10 y 4.12 corresponden a las diferentes etapas de regeneración con ácido sulfúrico e hidróxido amónico, respectivamente. Estas fotografías muestran desde un punto de vista cualitativo el nivel de concentración de metal en cada una de las etapas del proceso de regeneración. Las Figuras 4.11 y 4.13 muestran la evolución cinética de la masa de níquel y cobre acumulada tras las etapas de lavado con ácido sulfúrico e hidróxido amónico. La línea sólida horizontal de las Figuras 4.11 y 4.13 corresponde a la cantidad de níquel y cobre, que ha sido adsorbida por la resina mientras que las líneas verticales discontinuas representan cada una de las etapas de lavado que se le han realizado a la resina.

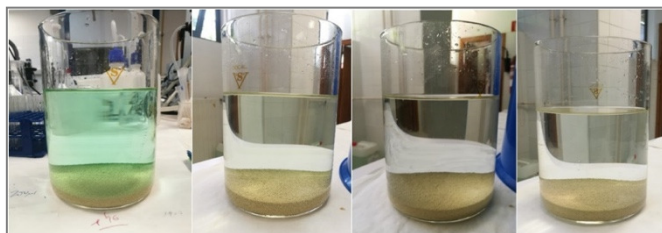


Figura 4.10. Aspecto de las disoluciones regenerantes correspondientes a los lavados con H_2SO_4 2,0 M para recuperar níquel.

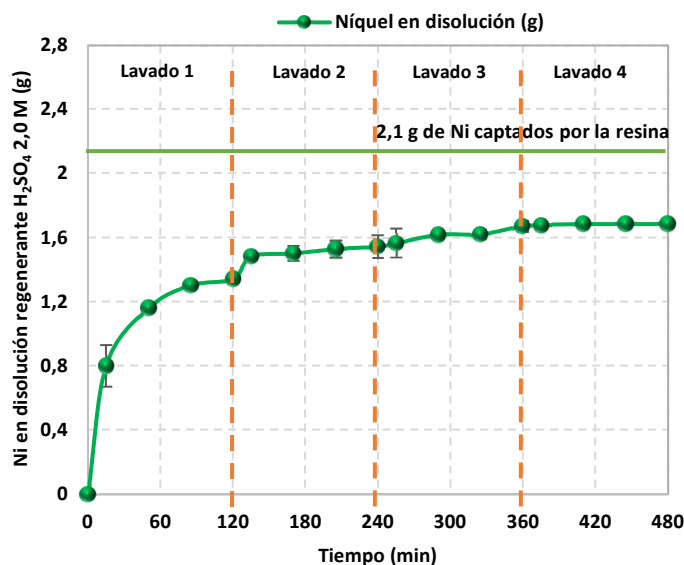


Figura 4.11. Evolución con el tiempo de la masa de níquel acumulada cuando se trata la resina, previamente cargada mediante contacto con el ácido agotado, con H_2SO_4 2,0 M.

Los resultados mostrados en la Figura 4.11 permiten concluir que la masa total de níquel recuperada tras 4 etapas de lavado con H_2SO_4 2,0 M (relación S/L=1/10) fue de aproximadamente 1,6 g. Este resultado coincide con los colores de las disoluciones de regeneración empleadas que se muestran en la Figura 4.10, donde se ve que la disolución empleada en la primera etapa de lavado de la resina tiene un color verde intenso asociado a una alta concentración de níquel que contrasta con las disoluciones transparentes

obtenidas en las siguientes etapas de lavado. La masa de níquel acumulada en la resina empleada en la etapa de regeneración es de 2,2 g ((níquel inicial – níquel final en la disolución acuosa)×volumen de muestra), esto supone un porcentaje de desorción de níquel del 72,2%, porcentaje similar al obtenido en rotatorio, 65%, tras 3 etapas de lavado con H_2SO_4 2,0 M (Figura 4.3).

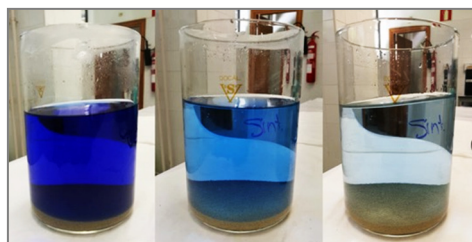


Figura 4.12. Aspecto de las disoluciones regenerantes correspondientes a los lavados con NH_4OH 2,0 M para recuperar cobre.

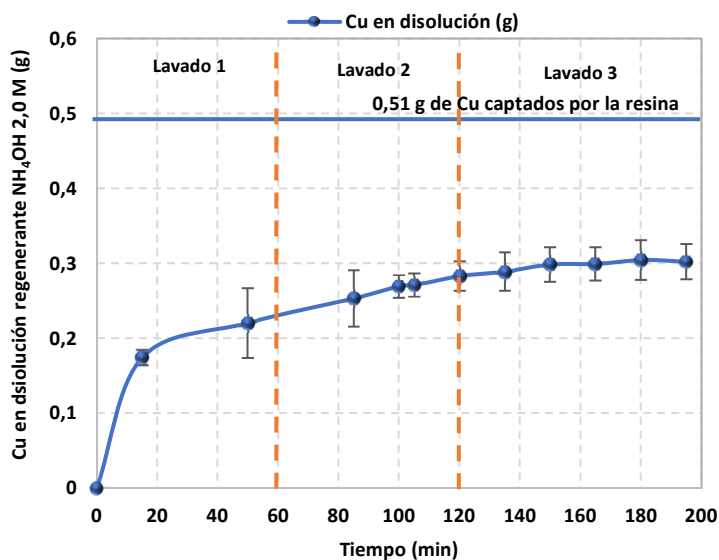


Figura 4.13. Evolución con el tiempo de la masa de cobre acumulada cuando se trata la resina, previamente cargada mediante contacto con el ácido agotado, con NH_4OH 2,0 M.

Con relación al cobre, la Figura 4.12 muestra la evolución de la intensidad del color azul asociado al complejo de cobre-amoniaco en las distintas disoluciones de regeneración donde se puede apreciar una pérdida de intensidad asociada a la disminución de la concentración de cobre tal y como se muestra en la curva cinética. Los resultados mostrados en la Figura 4.13 permiten concluir que la masa total recuperada tras 3 etapas de lavado con NH_4OH 2,0 M (relación S/L=1/10) fue de 0,3 g. Asimismo, la masa de cobre acumulada en la resina empleada en la etapa de regeneración es de 0,84 g ((cobre inicial – cobre final en la disolución acuosa)×volumen de muestra), esto supone un porcentaje de desorción de cobre del 35,7 %, porcentaje similar al obtenido en rotatorio, 33%, tras 3 etapas de lavado con NH_4OH 2,0 M (Figura 4.7).

Como se describe en el apartado 4.1, uno de los objetivos del proceso de desorción es la regeneración de la resina para recuperar su capacidad inicial. Esto permitiría garantizar su reutilización en nuevos ciclos de adsorción, pero a priori la recuperación selectiva de aquellos solutos que hayan sido captados de forma simultánea por la resina no está garantizada. En este sentido cabe decir que la viabilidad económica de un proceso de adsorción se vería enormemente favorecida por la recuperación selectiva de aquellos solutos con valor añadido potencialmente reutilizables. En este sentido se ha desarrollado el siguiente apartado, que permitirá analizar la influencia de las condiciones de operación anteriormente citadas sobre la recuperación selectiva de níquel y cobre.

4.2.4. Análisis de la recuperación selectiva de níquel y cobre

Tras evaluar la eficiencia del proceso de desorción en la regeneración de la resina, se estudió la recuperación cobre y níquel de las disoluciones de regeneración saturadas con el objetivo de compensar los costes tanto del proceso de separación como de la gestión de las disoluciones de regeneración

(Ghisellin *et al.*, 2016; Hagelüken *et al.*, 2016; Kinnunen y Kaksonen, 2019). La viabilidad de la recuperación del metal está fuertemente afectada por la concentración de metal y la pureza, por lo tanto, los resultados mostrados en esta sección permiten seleccionar las condiciones de regeneración más favorables que faciliten la recuperación selectiva de ambos metales en disoluciones independientes. Las Figuras 4.14 y 4.15 representan respectivamente, las fracciones molares R_{ij} (calculadas mediante la ecuación 2.4) y concentraciones de níquel y cobre en las disoluciones de regeneración a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico y a diferentes valores de la relación S/L. Los valores dentro de las barras son los porcentajes totales de desorción de níquel y cobre previamente mostrados en las Figuras 4.2-4.4. Hay que tener en cuenta que los valores representados son valores medios de composición calculados a partir de la mezcla de las disoluciones obtenidas en las dos primeras etapas de regeneración ($n=1$ y $n=2$).

Los resultados de las Figuras 4.14 y 4.15 muestran que las disoluciones de regeneración con ácido sulfúrico tienen fracciones molares y concentraciones de níquel de $0,80 - 1,0$ y $8,6 \times 10^{-3} - 8,3 \times 10^{-2}$ M ($505 - 4,87$ mg L⁻¹) y de cobre de aproximadamente entre $\approx 0 - 0,2$ y $1,2 \times 10^{-4} - 2,9 \times 10^{-3}$ M ($7,6 - 184$ mg L⁻¹), respectivamente. Por lo tanto, la regeneración con ácido sulfúrico facilita la recuperación selectiva de níquel con respecto al cobre. También se comprueba que el aumento de la concentración de ácido sulfúrico favorece la desorción de cobre, reduciéndose así las fracciones molares de níquel en la disolución de regeneración, es decir la selectividad del proceso, siendo este efecto más importante cuando aumenta el volumen de disolución de regeneración por unidad de masa de resina.

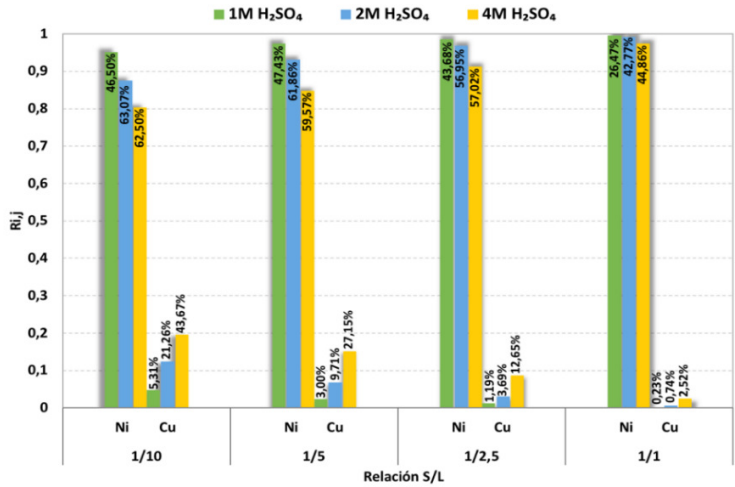


Figura 4.14. Concentraciones de níquel y cobre en las disoluciones de regeneración formuladas con diferentes concentraciones de H₂SO₄ (1,0, 2,0 y 4,0 M) y diferentes relaciones S/L.

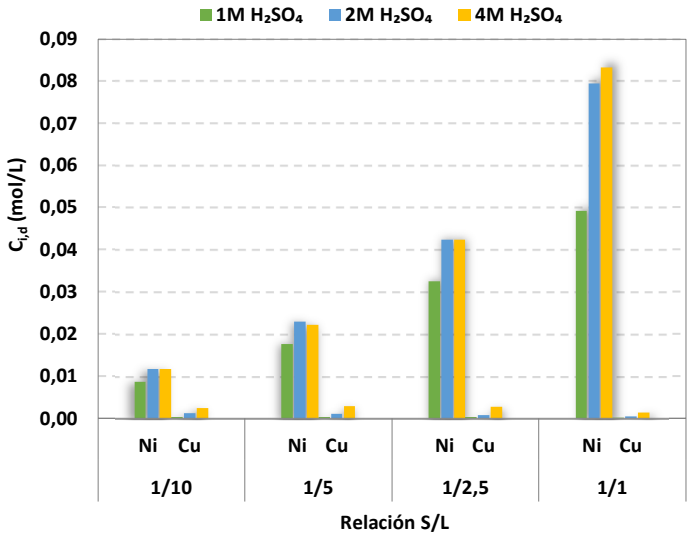


Figura 4.15. Concentraciones de níquel y cobre en las disoluciones de regeneración formuladas con diferentes concentraciones de H₂SO₄ (1,0 2,0 y 4,0 M) y diferentes relaciones S/L.

A modo de ejemplo, en la Figura 4.14 se observa que para una relación $S/L = 1/10$ la fracción molar de níquel disminuye desde 0,95 hasta 0,80 cuando la concentración de ácido sulfúrico aumenta desde 1,0 M hasta 4,0 M; por otro lado, para una relación $S/L=1/1$ la influencia de la concentración de ácido en la recuperación selectiva de níquel es despreciable alcanzándose fracciones molares próximas a 1.

Los resultados mostrados en la Figura 4.15 permiten concluir que la concentración de níquel en la disolución de regeneración se ve fuertemente afectada por la relación S/L para todas las concentraciones de ácido sulfúrico; por ejemplo, la regeneración con ácido sulfúrico 2,0 M permite alcanzar concentraciones de níquel en un rango entre $1,2 \times 10^{-2}$ y $7,9 \times 10^{-2}$ (lo cual representa un aumento de aproximadamente del 85 %) cuando la relación S/L varía desde $1/10$ hasta $1/1$. Además, la influencia de la concentración de H_2SO_4 sobre la concentración de níquel es representativa cuando la concentración de ácido aumenta desde 1,0 M hasta 2,0 M (p.e. para una relación $S/L = 1/1$ la concentración de níquel aumenta un 40 % desde $4,9 \times 10^{-2}$ M hasta $8,3 \times 10^{-2}$ M cuando la concentración de ácido aumenta desde 1,0 M hasta 2,0 M) sin embargo, un aumento adicional a 4,0 M no mejora la concentración de níquel.

Si se consideran de forma conjunta la eficacia de la desorción y la recuperación selectiva de níquel, la regeneración con H_2SO_4 2,0 M aporta los mayores porcentajes de desorción de níquel para todas las relaciones S/L estudiadas los cuales varían en un rango entre 42,8 % y 63,1 %. Además, permite obtener concentraciones máximas de níquel en la disolución de regeneración (desde 0,01 hasta 0,08 M) no viéndose afectada la fracción molar de níquel para valores de $S/L = 1/2.5$ (0,97) y $S/L = 1/1$ (0,99). Aunque desde el punto de vista de la recuperación de níquel sería recomendable una relación $S/L=1/1$ para obtener disoluciones con alta pureza y concentración,

la eficiencia de la regeneración de la resina puede reducirse afectando a su reutilización, tal y como se comentará en el siguiente apartado. Por otro lado, aunque la desorción del níquel con ácido sulfúrico 4,0 M da resultados similares, por economía de proceso, resulta evidente que es una opción que se descarta de cara al diseño de adsorción/desorción del proceso.

Las Figuras 4.16 y 4.17 muestran la fracción molar y la concentración de níquel y cobre en las disoluciones de regeneración formuladas con diferentes concentraciones de NH_4OH y relaciones S/L. Los valores dentro de las barras son los porcentajes totales de desorción de níquel y cobre previamente mostrados en las Figuras 4.6 - 4.8. Hay que tener en cuenta que los valores representados son valores medios de composición calculados a partir de la mezcla de las disoluciones obtenidas en las dos primeras etapas de regeneración ($m=1$ y $m=2$). Asimismo, antes de llevar a cabo la segunda etapa de regeneración, la resina se contactó dos veces con H_2SO_4 2,0 M (seleccionado como la mejor concentración de ácido en la primera etapa de regeneración) utilizando la misma relación S/L empleada en el contacto básico (ver resultados en Figuras 4.10 y 4.11).

Los resultados mostrados en las Figuras 4.16 y 4.17 indican que las disoluciones amoniacales saturadas obtenidas en la segunda etapa de regeneración tienen fracciones molares y concentraciones de cobre de 0,88 - 0,99 y $1,3 \times 10^{-3}$ - $2,4 \times 10^{-2}$ M ($83 - 1,52 \text{ mg L}^{-1}$) y de níquel de 0,01 - 0,12 y $1,3 \times 10^{-5}$ - $2,3 \times 10^{-3}$ M ($0,8 - 135 \text{ mg L}^{-1}$), respectivamente. De acuerdo con estos resultados se confirma que la regeneración con hidróxido amónico después de una etapa de regeneración con ácido sulfúrico facilita la recuperación selectiva de cobre.

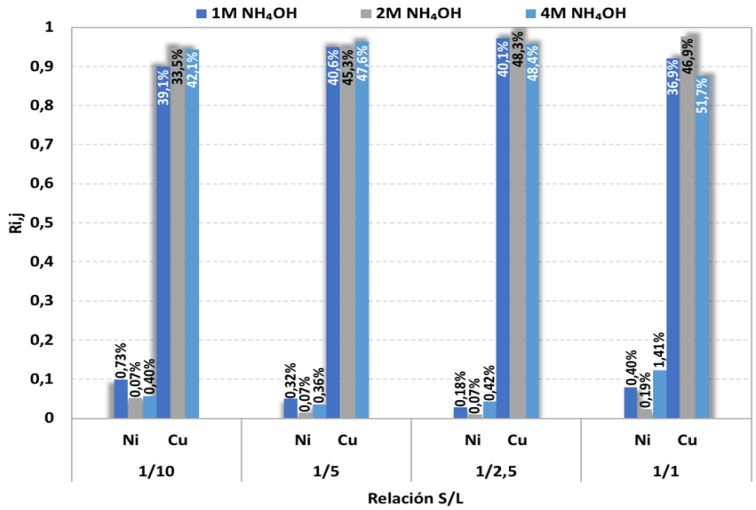


Figura 4.16. Fracciones molares de níquel y cobre en las disoluciones de regeneración formuladas con diferentes concentraciones de NH_4OH (1,0, 2,0 y 4,0 M) y diferentes relaciones S/L.

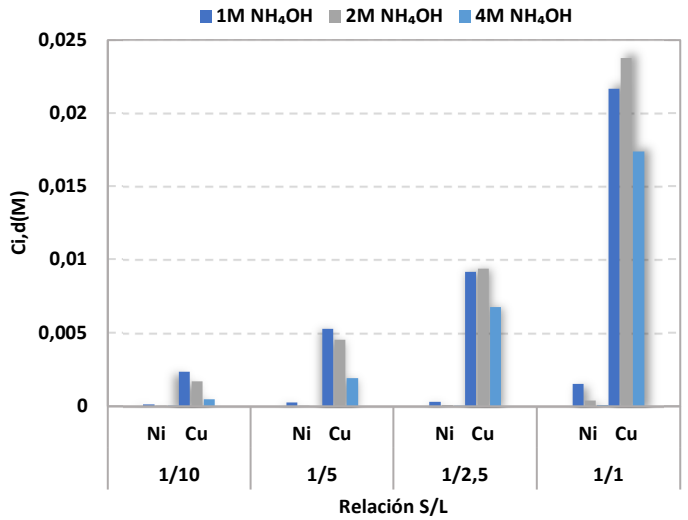


Figura 4.17. Concentraciones de níquel y cobre en las disoluciones de regeneración formuladas con diferentes concentraciones de NH_4OH (1,0 2,0 y 4,0 M) y diferentes relaciones S/L.

En la Figura 4.16 se muestra que la regeneración con NH_4OH 2,0 M permite obtener disoluciones con fracciones molares de cobre mayores de 0,90 para casi todas las relaciones S/L y porcentajes de desorción en el rango entre 33,5 y 48,3 %. Cuando la concentración de amoníaco aumenta de 2,0 M a 4,0 M la desorción de cobre es aproximadamente del mismo orden (p.e. para una relación S/L = 1/1 para 2,0 M se desorbe un 45,3 % y para 4,0 M un 46,7 %) sin embargo, la fracción molar de cobre disminuye a valores de 0,95 (S/L 1/10) a 0,88 (S/L 1/10) ya que se fuerza la desorción del níquel que no se liberó previamente en la etapa con ácido sulfúrico. La influencia de la relación S/L en la pureza de las disoluciones básicas enriquecidas en cobre se puede considerar despreciable.

Como se ha discutido previamente para la regeneración ácida, la relación S/L afecta de manera significativa a la concentración de cobre en la disolución de regeneración; en la Figura 4.17 se puede observar que los valores más altos de concentración se obtuvieron con NH_4OH 2,0 M porque llevaron a concentraciones de cobre en un rango entre $1,7 \times 10^{-3}$ y $2,4 \times 10^{-2}$ M (aumento aproximado del 93%) cuando la relación S/L varió desde 1/10 hasta 1/1. Por otro lado, se observa que cuando la concentración de NH_4OH aumenta de 1,0 M a 2,0 M la concentración de cobre desorbida es del orden, pero cuando la concentración de NH_4OH aumenta de 2,0 M a 4,0 M la concentración de cobre desorbida es algo menor, en ambos casos, para todo el rango de concentraciones S/L. Esta diferencia, con respecto al porcentaje de adsorción, se atribuye a que la cantidad de cobre adsorbido en la resina empleada para los experimentos de regeneración difiere ligeramente. Se puede por tanto concluir, que los mejores resultados de recuperación de cobre en términos de pureza y concentración se obtuvieron cuando la regeneración se llevó a cabo con NH_4OH 2,0 M y una relación S/L=1/1. De igual forma que en el caso del níquel, aunque la desorción del cobre con hidróxido de amonio 4,0 M da

resultados similares, por economía de proceso, resulta evidente que es una opción que se descarta de cara al diseño de adsorción/desorción del proceso.

Los resultados previamente mostrados en la Tabla 4.3 permitieron concluir que el orden de las etapas de regeneración tiene una ligera influencia sobre los porcentajes globales de desorción de níquel y cobre. Sin embargo, si los resultados se analizan desde el punto de vista de la recuperación selectiva de los metales, el orden de las etapas de regeneración tiene influencia sobre la recuperación de los metales tal y como se muestra en la Tabla 4.5 que contiene las fracciones molares de níquel y cobre cuando la regeneración se llevó a cabo con H_2SO_4 2,0 M and NH_4OH 2,0 M empleando ambas configuraciones: i) ácido + base y ii) base + ácido.

El análisis de las fracciones molares mostradas en la Tabla 4.5 confirma que la regeneración mediante la configuración $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ permite conseguir una recuperación selectiva de níquel y cobre en disoluciones independientes y con purezas superiores al 97 % en la mayoría de los casos. Por otro lado, la configuración $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ da lugar a disoluciones de amoníaco que contienen mezclas de níquel y cobre con purezas en base molar del 73 % y 27 %, respectivamente.

Tabla 4.5. Fracciones molares de níquel y cobre en las disoluciones de ácido sulfúrico e hidróxido amónico empleando ambas configuraciones de proceso:

i) ácido + base y ii) base + ácido.

	Orden etapas regeneración	H ₂ SO ₄		NH ₄ OH	
		R _{Ni,Cu}	R _{Cu,Ni}	R _{Ni,Cu}	R _{Cu,Ni}
S/L=1/1	Ácido + Base	0,99	0,009	0,024	0,98
	Base + Ácido	0,99	0,004	0,73	0,27
S/L=1/2.5	Ácido + Base	0,97	0,032	0,009	0,99
	Base + Ácido	0,99	0,011	0,74	0,26
S/L=1/5	Ácido + Base	0,93	0,069	0,015	0,99
	Base + Ácido	0,98	0,024	0,73	0,27
S/L=1/10	Ácido + Base	0,88	0,13	0,052	0,95
	Base + Ácido	0,97	0,023	0,73	0,27

(*) Los datos con fondo amarillo se corresponden a la 1ª etapa de regeneración.

4.3. Evaluación de la estabilidad de la resina en ciclos consecutivos de adsorción/desorción

Este apartado tiene como objetivo analizar el comportamiento de la resina cuando se somete a ciclos consecutivos de adsorción/desorción empleando H₂SO₄ 2,0 M y NH₄OH 2,0 M y una relación S/L=1/1, ya que representan las mejores condiciones de operación para llevar a cabo la regeneración de la resina y la recuperación selectiva de metales. En cada ciclo de adsorción, la resina nueva o regenerada se ha puesto en contacto con el ácido agotado cuyo pH se ha ajustado a un valor inicial de 2,0 y empleando una relación S/L=1/2.5. Los experimentos se llevaron a cabo de acuerdo con la metodología descrita en el apartado 2.2.1. En la Figura 4.18 se muestran los porcentajes de adsorción de níquel y cobre obtenidos en 10 ciclos de adsorción/desorción. El primer ciclo se llevó a cabo con resina nueva mientras que en los ciclos 2 a 10 se puso en contacto el ácido agotado con resina regenerada con H₂SO₄ y NH₄OH.

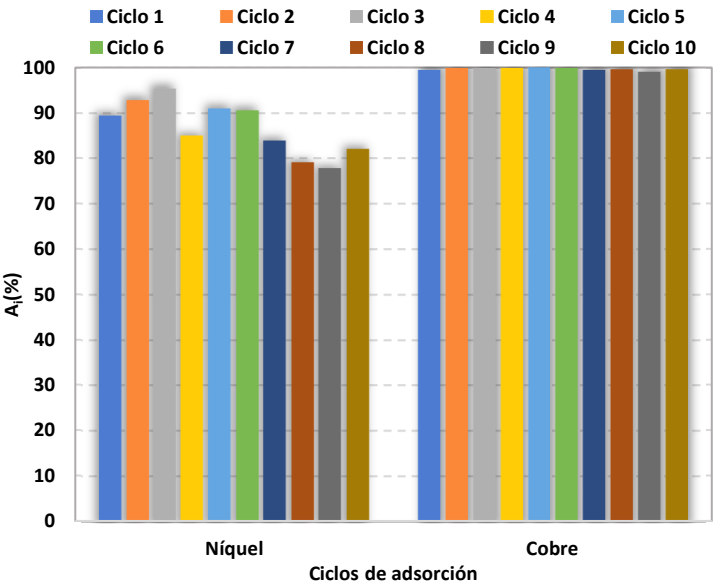


Figura 4.18. Porcentajes de eliminación de níquel y cobre de los ácidos agotados en los diferentes ciclos de adsorción.

Los resultados mostrados en la Figura 4.18 muestran valores de los porcentajes de adsorción de níquel y cobre obtenidos empleando la resina nueva y las condiciones de operación previamente descritas de 89,4 % y 99,4 %, respectivamente. Se observa que los porcentajes de adsorción de níquel disminuyen hasta valores próximos al 80% tras 10 ciclos de operación. A pesar del peor comportamiento de la resina con respecto al níquel, cabe recordar que la concentración inicial de níquel en los ácidos agotados es tres veces mayor que la del cobre y si a esto se une, la preferencia de la resina por el cobre, la pérdida de eficacia se podría considerar asumible. Por otro lado, se puede apreciar que los porcentajes de eliminación de cobre apenas varían tras 10 ciclos de operación confirmándose la alta afinidad de la resina hacia el cobre tal y como ya se ha discutido en el Capítulo 3. En cualquier caso, la confirmación de estos resultados requiere de la realización de un mayor número de ciclos de adsorción/desorción. La Figura 4.19 muestra las

fracciones molares de níquel y cobre en las disoluciones de regeneración empleadas en las etapas de desorción consecutivas con H_2SO_4 2,0 M y NH_4OH 2,0 M ($n=2$, $m=2$, S/L 1/1) durante los 10 ciclos de operación. Los resultados se obtuvieron trabajando en cada ciclo con disoluciones de regeneración nuevas.

En el primer ciclo de regeneración (ciclo 1) se obtuvo en la primera etapa una disolución de ácido sulfúrico enriquecida en níquel con un valor de $R_{\text{Ni,Cu}} = 0,99$, similar al obtenido en los experimentos del apartado 4.2.4 (Figura 4.14), y en la segunda una disolución enriquecida en cobre con un valor de $R_{\text{Cu,Ni}} = 0,84$. En este caso la fracción molar fue algo menor al obtenido en los experimentos del apartado 4.2.4 ($R_{\text{Cu,Ni}} = 0,98$) (Figura 4.16). En los siguientes ciclos de regeneración, se observa que la composición de las disoluciones de ácido sulfúrico son muy similares a las obtenidas en el primer ciclo ($R_{\text{Ni,Cu}}=0,98$); sin embargo, la pureza de las disoluciones amoniacaes enriquecidas en cobre aumenta hasta valores ($R_{\text{Cu,Ni}}=0,95$) a medida que aumenta el número de ciclos de regeneración. El aumento de la fracción molar de cobre en las disoluciones obtenidas tras la regeneración con NH_4OH puede tener su explicación en base al número de lavados con agua realizados entre las disoluciones regenerantes ácido/base. En un principio cuando se llevó a cabo el análisis de la recuperación selectiva de níquel y cobre (apartado 4.2.4) se realizaban dos lavados con agua entre las etapas de ácido y base. Durante la realización de los 10 ciclos, en los 5 primeros solamente se realizó un lavado con agua entre las etapas de regeneración de ácido y base, con el objetivo de optimizar el proceso globalmente. Al comprobar el descenso de la fracción molar de cobre se observó que podría estar dándose un fenómeno de precipitación entre el ácido y la base como consecuencia de un lavado insuficiente. Por ello, en los siguientes ciclos (6 al 10) se realizaron dos lavados con agua, observándose como las fracciones molares de cobre

aumentaban ($\approx R_{\text{Cu,Ni}} > 0,95$), estando en consonancia estos resultados obtenidos en el apartado de 4.2.4 y determinándose con ello la necesidad de realizar un lavado doble entre las etapas de regenerantes, independientemente del número de ciclos a realizar. Por otro lado, además del efecto de lavado hay que tener en cuenta que la resina va perdiendo eficacia, se reducen los porcentajes de adsorción de níquel (Figura 4.18), lo que da lugar a concentraciones de este ion metálico en el sólido más bajas y por tanto, a una menor presencia en las disoluciones regenerantes, lo que se traduce en un aumento de la fracción molar de cobre.

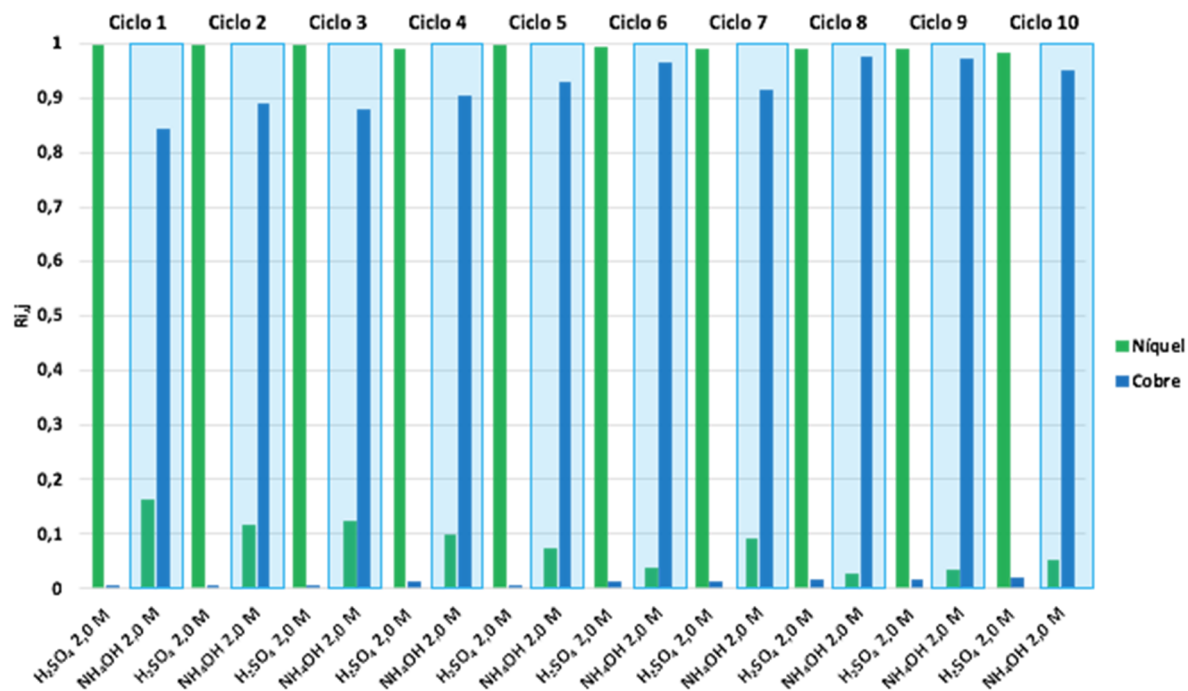


Figura 4.19. Fracciones molares de níquel (barras verdes) y cobre (barras azules) en las disoluciones de regeneración formuladas con H_2SO_4 2,0 M (barras sin recuadrar) y con NH_4OH 2,0 M (barras recuadradas).

Finalmente, con el objetivo de analizar desde un punto de vista físico el comportamiento de las resinas, se realizaron fotografías con microscopio óptico de la resina nueva (a), cargada (b) y regenerada (c) y se obtuvieron los correspondientes espectros de emisión atómica de níquel y cobre obtenidos mediante la técnica LIBS e identificados a las siguientes longitudes de onda: $\lambda_{Ni}=352,4$ nm, $\lambda_{Cu}=324,7$ nm and $\lambda_{Cu}=327,4$ nm (Figuras 4.20, 4.21 y 4.22).

Las fotografías ampliadas de la resina confirman que las resinas tienen forma esférica y un diámetro medio de 1000 μm como se indicó en el apartado 2.1.2. Desde un punto de vista cualitativo, si se comparan las imágenes (a) y (c) correspondientes a resinas nuevas y regeneradas con la imagen (b) correspondiente a una resina cargada, se puede observar esta última tiene un color azul verdoso que desaparece una vez que se somete a regeneración. Por otro lado, los espectros LIBS de níquel (Figura 4.21) y cobre (Figura 4.22) muestran, que la intensidad asociada a la presencia de ambos metales en la resina aumenta (espectro azul) cuando la resina nueva (espectro amarillo) se pone en contacto con el ácido agotado. Cuando las resinas cargadas se someten a un ciclo completo de regeneración con ácido y base (espectro gris), las intensidades asociadas a ambos metales disminuyen confirmando la elución de ambos metales. Sin embargo, la capacidad inicial de la resina no se recupera ya que se observan intensidades remanentes, lo cual concuerda con los valores de los porcentajes de desorción de ambos metales discutidos en el apartado 4.2. Cuando la resina se somete a 10 ciclos de adsorción/desorción (espectro naranja), la intensidad asociada al pico de níquel no cambia mientras que la del cobre aumenta. Este resultado hace pensar que la concentración de cobre en la resina aumenta con los ciclos de operación pudiendo verse afectada la capacidad de la resina. Sin embargo, si estos resultados se comparan con los porcentajes de adsorción mostrados en la Figura 4.18, se puede concluir que, aunque la pérdida de capacidad de la

resina no afecta a la adsorción de cobre debido a su alta afinidad hacia este metal, los porcentajes de adsorción de níquel se ven reducidos en un 10%.

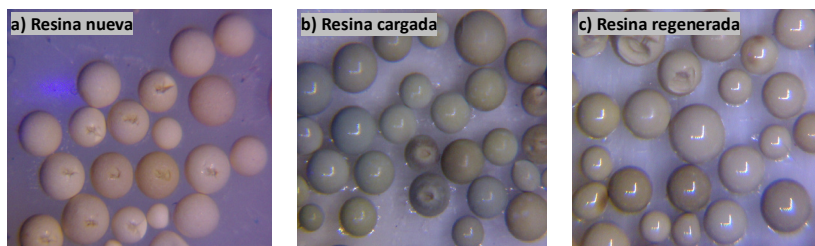


Figura 4.20. Fotografías con microscopio óptico de la resina nueva (a), cargada (b) y regenerada (c).

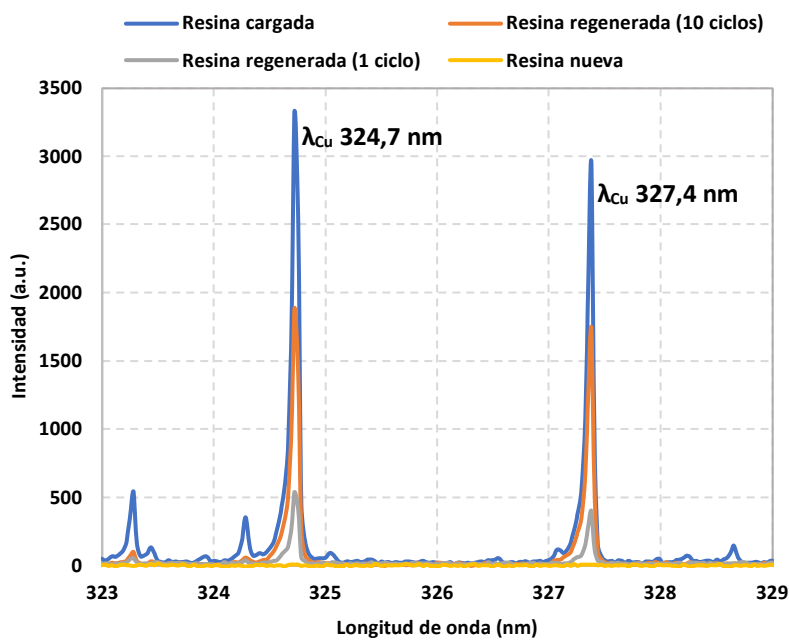


Figura 4.21. Espectro del cobre obtenido con LIBS para muestras de resina Puromet™ MTS9600 para resina nueva, cargada, regenerada 1 ciclo y regenerada 10 ciclos.

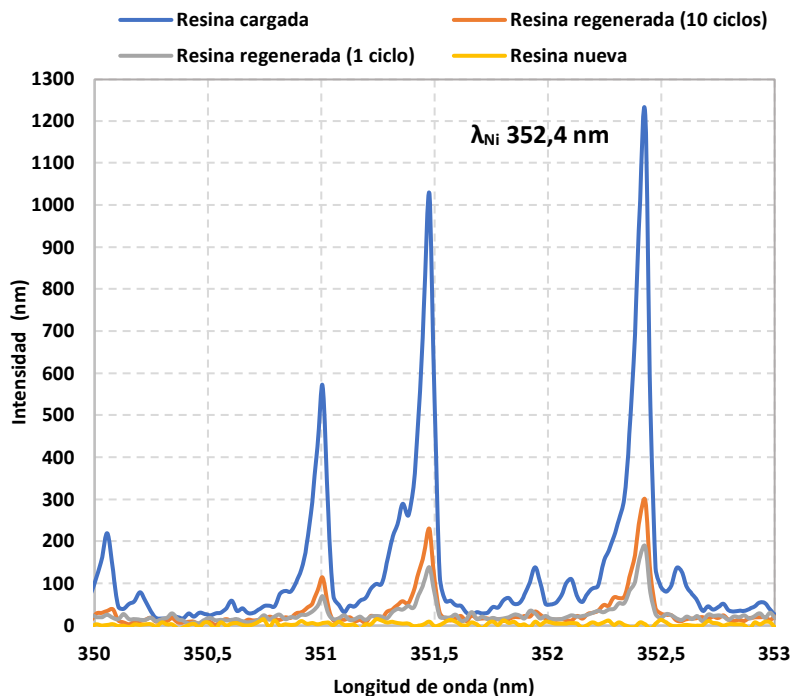


Figura 4.22. Espectro del níquel obtenido con LIBS para muestras de resina Puromet™ MTS9600 para resina nueva, cargada, regenerada 1 ciclo y regenerada 10 ciclos.

4.3. Bibliografía

Ajiboye, A., Olashinde, F., Adebayo, O., Ajayi, O. (2019). Recovery of copper and nickel from polymetallic sulphate leach solution of printed circuit boards using Dowex M 4195. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 5(55), 1156 – 1164.

Ang, K., Li, D., Nikoloski, A. (2018). The effectiveness of ion exchange resins in separating uranium and thorium from rare earth elements in acidic aqueous sulfate media. Part 2. Chelating resins. *Minerals Engineering* 123, 8–15.

Atia, A.A., Donia, A.M., El-Enein, S.A., Yousif, A.M. (2007). Effect of chain length of aliphatic amines immobilized on a magnetic glycidyl methacrylate resin towards the uptake behavior of Hg(II) from aqueous solutions, *Separation Science and Technology*, 42(2), 403-420.

G. Bystrzejewska-Piotrowska, G., Golimowski, J., Urban, P. (2009). Nanoparticles: their potential toxicity, waste and environmental management. *Waste Management*, 29, 2587–2595.

Chatterjee, A. y Abraham, J. (2019). Desorption of heavy metals from metal loaded sorbents and e-wastes: A review, *Biotechnol. Lett.*, 41, 319-333, 2019.

Coman, V., Robotin, B., Illea, P. (2013). Nickel recovery/removal from industrial wastes: a review, *Resources, Conservation & Recycling*, 73, 229 – 238.

Cui, H., Chen, J., Yang, H., Wang, W., Liu, Y., Zou, D., Liu, W., Men, G. (2013). Preparation and application of Aliquat 336 functionalized chitosan adsorbent for the removal of Pb (II). *Chemical Engineering Journal*, 232, 372–379.

Deng, Z., Oraby, E.A., Eksteen, J.J. (2020). Cu adsorption behaviours onto chelating resins from glycine-cyanide solutions: Isotherms, kinetics and regeneration studies. *Separation and Purification Technology*, 236:116280.

Dhankhar, R. y Hooda, A. (2011). Fungal biosorption-an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Environmental Technology*, 32(5), 467–491.

Diniz, C., Doyle, F., Ciminelli, V. (2002). Effect of pH on the adsorption of selected heavy metal ions from concentrated chloride solutions by the chelating resin Dowex M-4195. *Separation Science and Technology*, 37, 3169-3185.

Diniz, C., Ciminelliam V., Doyle, F. (2005). The use of the chelating resin Dowex M-4195 in the adsorption of selected heavy metal ions from manganese solutions. *Hydrometallurgy*, 78, 147–155.

El-Bahy, S. (2018). New iminodiacetate chelating resin functionalized Fe_3O_4 nanoparticles: synthesis, characterization, and application for the removal of some noxious metal ions from wastewater, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63(6), 2299-2313.

Elwakeel, K. (2010). Environmental Application of Chitosan Resins for the Treatment of Water and Wastewater: A Review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 31, 273-278.

Fernandes, S., Romão, I., Abreu, C., Quina, M., Gando-Ferreira, L. (2012). Selective separation of Cr(III) and Fe(III) from liquid effluents using a chelating resin. *Water Science & Technology*, 66(9), 1968-1976.

Gando-Ferreira, L., Romão, I., Quina, M. (2011). Equilibrium and kinetic studies on removal of Cu^{2+} and Cr^{3+} from aqueous solutions using a chelating resin. *Chemical Engineering Journal*, 172, 277-286.

Ghisellini, P., Ciliani, C., Ulgiati, S. (2016). A review on circular economy: the expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. *Journal of Cleaner Production*, 114, 11 – 32.

Gómez-Pastora, J., Bringas, E., Ortiz, I. (2014). Recent progress and future challenges on the use of high-performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 256, 187-204.

Grinstead, R. (1984a). Selective absorption of copper, nickel, cobalt and other transition metal ions from sulfuric acid solutions with the chelating ion exchange resin xfs 4195. *Hydrometallurgy*, 12, 387 – 400.

Grinstead, R. (1984b). New Developments in the chemistry of XFS 4195 and XFS 43084. En *Ion Exchange Technology*. Naden, D. y Streat M. (Editores). Ellis Horwood Limited: London.

Hagelüken, C., Lee-Shin, J., Carpentier, A., Heron, C. (2016). The EU Circular Economy and its relevance to metal recycling. *Recycling*, 1(2), 242 – 253.

Kinnunen, P. y Kaksonen, A. (2019). Towards circular economy in mining: Opportunities and bottlenecks for tailings valorization. *Journal of Cleaner Production*, 228, 153 - 160.

Kołodzyńska, D., Sofińska-Chmiel, W., Mendyk E., Hubicki, Z. (2014). DOWEX M 4195 and LEWATIT® MonoPlus TP220 in heavy metal ions removal from acidic streams. *Separation Science and Technology*, 49(13), 2003 – 2015.

Li, T., Xiao, K., Yang, B., Peng, G., Liu, F., Tao, L., Chen, S., Wei, H., Yu, G., Deng, S. (2019). Recovery of Ni(II) from real electroplating wastewater using fixed-bed resin adsorption and subsequent electrodeposition. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 13(6), 91-102.

Liebenberg, C., Dorfling, C., Bradshaw, S., Akdogan, G., Eksteen, J. (2013). The recovery of copper from a pregnant sulphuric acid bioleach solution with developmental resin Dow XUS43605. *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 113, 389-397.

McKay, G., Blair, H., Grant, S. (1987). Desorption of copper from a copper-chitosan complex. *Journal of Applied Polymer Science.*, 40(1), 63-64.

Mendes, F., y Martins, A. (2004). Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins. *International Journal of Mineral Processing.*, 74, 359-371.

Momina, M. y Suzylawati, I. (2018). Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes: a review. *RSC Advances*, 8, 24571–24587.

Nagib, S., Inoue, K., Yamaguchi, T., Tamaru, T. (1999). Recovery of Ni from a large excess of Al generated from spent hydrosulfurization catalyst using picolylamine type chelating resin and complexane types of chemically modified chitosan. *Hydrometallurgy*, 51, 73–85.

Nenov, V. y Bonev, B. (2010). Sorption of heavy metals by modified chelating ion exchangers. *International Journal of Environmental Technology and Management*, 12 (2/3/4), 343-358.

Qiu, X., Hu, H., Yang, J., Wang, C., Cheng, Z. (2018). Removal of trace copper from simulated nickel electrolytes using a new chelating resin. *Hydrometallurgy*, 180, 121 – 131.

Romary, K., Barger, D., Bunds, J. (1968). New multidentate .alpha.-pyridyl ligand. Coordination of bis(2-pyridylmethyl)amine with transition metal ions. *Inorganic Chemistry*, 7(6), 1142 – 1145.

Rosato, L., Harris, G., Stanley, R. (1984). Separation of nickel from cobalt in sulphate medium by ion exchange. *Hydrometallurgy*, 13, 33 – 44.

E. Sabio, E., González, E., González, J., González-García, C., Ramiro, A., Gañan, J. (2004). Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol. *Carbon*, 42, 2285–2293.

Saiz, J., Bringas, E., Ortiz, I. (2014). New functionalized magnetic materials for As⁵⁺ removal: adsorbent regeneration and reuse. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(49), 18928-18934.

San-Román, M.F., Ortiz-Gándara, I., Ibañez, R., Ortiz, I. (2012). Hybrid membrane process for the recovery of major components (zinc, iron and HCl) from spent pickling effluents. *Journal of Membrane Science* 415–416, 616–623.

Sengupta, A., Zhu, Y., Hauze, D. (1991). Metal (II) Ion Binding onto Chelating Exchangers with Nitrogen Donor Atoms: Some New Observations and Related Implications. *Environmental Science and Technology*, 25(3), 481–488.

Sengupta, A. y Zhu, Y. (1992). Metals sorption by chelating polymers: a unique role of ionic strength. *AIChE Journal* 38 (1), 153– 157.

Shaaban, A., Fadel, D., Mahmoud, A., Elkomy, M., Elbahy, S. (2014). Synthesis of a new chelating resin bearing amidoxime group for adsorption of Cu (II), Ni (II) and Pb (II) by batch and fixed-bed column methods. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 632-641.

Sheintuch, M. y Matatov-Meytal, Y. (1999). Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon. *Catalysis Today*, 53, 73 – 80.

Spencer, J., Stevens, J., Perry, C., Murphy, D. (2018). An EPR investigation of binding environments by N-donor chelating exchange resins for Cu extraction from aqueous media. *Inorganic Chemistry*, 57, 10857-10866.

Sun, Y., Li, Z., Xu, Y. (2013). Preparation and application of a novel orotic acid chelating resin for removal of Cu (II) in aqueous solutions. *Chinese Chemical Letters*, 24(8), 747-750.

Ulloa, L., Bringas, E., San-Román, M.F. (2020a). Simultaneous separation of nickel and copper from sulfuric acid. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 95(7), pp 1906 - 1914

Ulloa, L., Martínez-Mincheró, M., Bringas, E., Cobo, A., San-Román, M.F. (2020b). Split regeneration of chelating resins for the selective recovery of nickel and copper. *Separation and Purification Technology*, 253, 117516.

Vakilia, M., Deng, S., Cagnetta, G., Wang, W., Meng, P., Liu, D., Yu, G. (2019). Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: a review. *Separation and Purification Technology*, 224, 373-387.

Zhu, C., Liu, F., Xu, C., Gao, J., Chen, D., Li, A. (2015). Enhanced removal of Cu (II) and Ni(II) from saline solution by novel dual-primary-amine chelating resin based on anion-synergism. *Journal of Hazardous Materials*, 287, 234-242.

Zhu, R., Zhu, J., Ge, F., Yuan, P. (2009). Regeneration of spent organoclays after the sorption of organic pollutants: a review. *Journal of Environmental Management*, 90, 3212-3216.

Zhu, Y., Millan, E., Sengupta, A. (1990). Toward separation of toxic metal (II) cations by chelating polymers: some noteworthy observations. *Reactive Polymers*, 13, 241-253.

CAPÍTULO 5

ESTUDIO DE LAS ETAPAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN EN LECHO FIJO



“Un buen diseñador tiene mucho en común con un buen investigador. Ambos buscan la excelencia y perfección. Y tienes que concentrarte en los detalles y no sabes realmente cuál será el resultado final antes de obtenerlo”

May-Britt Moser. Psicóloga y Neurocientífica

Capítulo 5

5.1. Aproximación al modelado de procesos de adsorción con resinas quelantes en lecho fijo

Desde un punto de vista de aplicación a gran escala, los procesos de adsorción se suelen llevar a cabo en columnas de lecho fijo siempre y cuando, el tamaño de partícula no sea demasiado pequeño ya que esto daría lugar a pérdidas de carga muy elevadas. En general, la descripción de un proceso de adsorción en lecho fijo es más compleja que la de un proceso dispersivo en tanque agitado, debido a la dependencia con el tiempo y con la posición de las concentraciones en el fluido y en el sólido. En este sentido, el conocimiento de la curva de ruptura de los componentes a eliminar en un proceso dado, es decir el comportamiento dinámico de un lecho fijo, es una condición esencial de cara al diseño y optimización de dicho proceso, aunque, para su determinación es necesario realizar una amplia experimentación, que tiende a ser costosa y demanda mucho tiempo (Siahpoosh *et al.*, 2009). La predicción rigurosa de la curva de ruptura de una columna de adsorción requiere del desarrollo de un modelo matemático basado en el equilibrio y en la transferencia de materia, es decir, de un modelo predictivo que utilice parámetros de equilibrio y cinéticos, establecidos de forma independiente, y que pueden proporcionar, en principio, un método de estimación de la capacidad dinámica de la columna, sin la necesidad de realizar una experimentación extensa del comportamiento de las variables de operación

durante ciclos de adsorción/desorción de un sistema adsorbato/adsorbente concreto, lo que permitiría además, la optimización integral del proceso (Shafeeyan *et al.*, 2014).

En este capítulo se va a evaluar experimental y teóricamente, el proceso de adsorción en columna de lecho fijo para la separación y recuperación selectiva de níquel y cobre procedente de residuos líquidos en forma de ácidos agotados para ello se parte del conocimiento del equilibrio de adsorción de ambos metales con la resina quelante Puromet™ MTS9600 con el grupo funcional bispicolilamina desarrollado en el Capítulo 3, así como de las conclusiones obtenidas sobre la etapa de desorción de la resina quelante Puromet™ MTS9600 en el Capítulo 4 de esta Tesis Doctoral.

Modelos de transferencia de materia

En relación con la transferencia de materia, los modelos se pueden clasificar de forma general en: i) modelos no basados en la difusión descrita bajo la Ley de Fick y ii) modelos basados en la difusión descrita bajo la Ley de Fick (Xu *et al.*, 2013):

- i) *Modelos no basados en la difusión descrita bajo la Ley de Fick.* Describen perfiles de concentración con el tiempo y requieren conocer la capacidad de intercambio máxima de la resina entre otras variables. Entre estos modelos destacan el modelo propagación de onda (Helfferich y Klein, 1970; Lee *et al.*, 2008); el modelo de Thomas (Han *et al.*, 2008; Ipek *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2019; Fallah y Taghizadeh, 2020); el modelo de Bohart-Adams (Ayoob *et al.*, 2007; Hamdaoui, 2009; Ma *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2019; Fallah y Taghizadeh, 2020); el modelo Yoon-Nelson (Yoon y James, 1984; Ipek *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2019; Fallah y Taghizadeh, 2020); el modelo Wang (Wang *et al.*, 2003); el modelo de modelo de Wolborska (Wolborska y Pustelnik, 1996; Hamdaoui, 2009) y el modelo de dosis-

respuesta modificado (Yan *et al.*, 2001). Estos modelos se pueden emplear sin necesidad de conocer las isothermas de adsorción, pero se aplican a sistemas que necesitan descripciones específicas. Otros modelos dentro de esta clasificación, como por ejemplo el modelo de Clark (Hamdaoui, 2009), resultan adecuados para describir un proceso de adsorción en columna que se ajuste a la isoterma de Freundlich, sin embargo no muestra una mejor precisión que los modelos anteriores (Clark, 1987), o como por ejemplo el modelo de Patrón Constante (basado en el modelo de propagación de onda), el cual no resulta adecuado para sistemas en los que predomina la difusión entre partículas (Chern y Chien, 2002).

- ii) *Modelos basados en la difusión descrita bajo la Ley de Fick.* Estos modelos se utilizan habitualmente para el diseño de columnas de lecho fijo. Son modelos microscópicos que tienen en cuenta el equilibrio de intercambio, la difusión externa, como el modelo de difusión externa o en la película líquida y la difusión interna, como el modelo de difusión superficial homogénea (HSDM, Homogeneous Surface Diffusion Model), el modelo de difusión en el poro (DPM, Diffusion Pore Model), el modelo de difusión combinada superficial y en el poro y el modelo de difusión intrapartícula simplificado (LDF, Linear Driving Force Model). Otros modelos también utilizados son el modelo de difusión en el macroporo y en el microporo en serie (Tien, 1994); el modelo de difusión en el macroporo y en el microporo en paralelo (Peel *et al.*, 1981); el modelo teórico de reducción del núcleo de partícula (Ko *et al.*, 2001); el modelo de difusión superficial homogénea con reacción (Abuzaid y Nakhla, 1997); el modelo general de velocidad con tamaño de partícula no uniforme (Yun *et al.*, 2004); el modelo general con concentración dependiente del coeficiente de difusión superficial (Neretnieks, 1976). A continuación, se describen los modelos basados en

la ley de Fick, más ampliamente utilizados (Jarvie *et al.*, 2001; Worch, 2008; Worch, 2012):

- Modelo de difusión externa o en la película líquida. Comprende el transporte del adsorbato desde el seno del líquido (bulk) hasta la superficie externa del adsorbente (partícula) a través de lo que se denomina película líquida o película difusional. Mientras no se alcance el estado de equilibrio, la concentración en la superficie externa del adsorbente es siempre menor que en la película líquida debido al proceso continuo de adsorción. Como consecuencia, se produce un gradiente de concentración que se extiende sobre una capa límite de espesor δ . El flujo a través de la película líquida, j_F , viene dado por la diferencia entre la concentración en la película líquida, C , y la concentración en la superficie externa, C_s , que actúa como una fuerza impulsora de la transferencia de masa a través de la capa límite. La velocidad está determinada solo por la difusión en la película, siendo la difusión dentro de la partícula muy rápida, $q=q_s$, es decir, sin gradiente dentro de la partícula, donde q es la carga en el adsorbente y q_s es la carga en el adsorbente en equilibrio con C_s (Figura 5.1a). La ecuación de la transferencia de materia para el modelo de difusión externa o en la película líquida es la siguiente:

$$j_F = D_L \frac{dC}{d\delta} \quad (5.1)$$

Integrando, asumiendo un gradiente lineal dentro de la película líquida:

$$j_F = k_L(C - C_s) \quad \text{donde} \quad k_L = \frac{D_L}{\delta} \quad (5.2)$$

Donde k_L es el coeficiente de transferencia de materia en la película líquida.

- Modelo de difusión superficial homogénea (HSDM, Homogeneous Surface Diffusion Model). En este enfoque se asume que la transferencia de masa ocurre a lo largo de la superficie interna de la partícula adsorbente; el gradiente de la concentración en fase sólida dentro de la partícula actúa como fuerza impulsora del transporte de materia. En el modelo de difusión superficial, el adsorbente se considera un medio homogéneo (Figura 5.1b).

En el modelo HSDM, la transferencia de materia por unidad de área superficial (j_s) se define a través de la ecuación:

$$j_s = \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \quad (5.3)$$

Donde D_s es el coeficiente de difusión superficial y r la coordenada radial. El balance de materia para un diferencial de espesor Δr sobre la superficie esférica del sólido puede derivarse de la condición de que la cantidad de adsorbato alimentado a la partícula es igual a la cantidad de sustancia adsorbida. Expresado en forma diferencial y teniendo en cuenta la ecuación (5.3), se obtiene la ecuación correspondiente al modelo HSDM:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(r^2 D_s \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (5.4)$$

Siendo las condiciones de contorno:

$$q = 0 \quad \text{para } t = 0 \quad \text{y} \quad 0 \leq r \leq r_p \quad (5.5)$$

$$C = C_0 \quad \text{para } t = 0 \quad (5.6)$$

$$\frac{\partial q}{\partial r} = 0 \quad \text{para } t > 0 \quad \text{y} \quad r = 0 \quad (5.7)$$

$$\rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} = k_F (C - C_s) \quad \text{para } t > 0 \quad \text{y} \quad r = r_p \quad (5.8)$$

En cuanto a la derivación del modelo, debe hacerse una distinción entre dos situaciones: i) cuando la difusión de la película externa es relativamente lenta y debe considerarse en el modelo, como un paso de transporte previo (difusión en la película externa y modelo de difusión superficial homogénea) o ii) cuando la difusión de la película externa es mucho más rápida que la difusión superficial y la transferencia de masa en la capa límite puede despreciarse. En este caso, no hay diferencia de concentración entre la superficie externa y la película líquida y la velocidad de adsorción puede describirse solamente mediante el modelo HSDM.

- **Modelo de difusión en el poro (DPM, Diffusion Pore Model).** Además de la difusión superficial, el transporte de adsorbato puede tener lugar dentro de las partículas adsorbentes, es decir en el líquido de los poros. En comparación con el modelo de HSDM, el desarrollo del modelo de difusión en el poro es más complicado. En el modelo de difusión superficial, se considera que el adsorbente es homogéneo, y se supone que el equilibrio de adsorción existe sólo en la superficie exterior de la partícula adsorbente. En el caso del modelo de difusión en los poros, sin embargo, el equilibrio de adsorción debe considerarse en cada punto del sistema de poros. En general, se supone que existe un equilibrio local entre la concentración del fluido del poro y la concentración en fase sólida. Esto implica que el balance de materia debe tener en cuenta la variación simultánea de la concentración del adsorbato y la carga del adsorbente en cada punto del sistema de poros (Figura 5.1c).

En el modelo de difusión en el poro, la transferencia de materia por unidad de área superficial (j_p) se define a través de la ecuación:

$$j_s = D_p \frac{\partial c_p}{\partial r} \quad (5.9)$$

Donde D_p es el coeficiente de difusión en el poro, r la coordenada radial y C_p la concentración de adsorbato en la fase fluida del poro. Combinando el balance de materia a una delgada capa de la partícula teniendo en cuenta el cambio simultáneo entre la concentración del adsorbato en el poro y en el adsorbente y la ecuación (5.9) se obtiene:

$$\rho_p \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_p \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (5.10)$$

Donde ε_p es la porosidad de la partícula.

Siendo las condiciones de contorno:

$$q = 0, \quad C_p = 0 \quad \text{para } t = 0 \quad \text{y} \quad 0 \leq r \leq r_p \quad (5.11)$$

$$C = C_0 \quad \text{para } t = 0 \quad (5.12)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad \text{para } t > 0 \quad \text{y} \quad r = 0 \quad (5.13)$$

$$D_s \frac{\partial C_p}{\partial r} = k_F (C - C_s) \quad \text{para } t > 0 \quad \text{y} \quad r = r_p \quad (5.14)$$

- Difusión combinada superficial y en el poro. En los modelos anteriores, se ha considerado que el transporte intrapartículas se basaba en un solo mecanismo, ya sea por difusión superficial o por difusión en los poros. Esta descripción simplificada de la cinética de adsorción es un enfoque apropiado para la mayoría de los casos prácticos. En particular, el HSDM demostró ser un modelo adecuado para describir la adsorción de sustancias fuertemente absorbibles sobre adsorbentes porosos. Sin embargo, un enfoque más general debe tener en cuenta que la difusión superficial y porosa puede actuar en paralelo. En el modelo combinado de difusión superficial y en el poro, la transferencia de materia por unidad de área superficial (j_p) se define a través del flujo global dado por la suma de las ecuaciones (5.4) y (5.10).

- Modelo de difusión intrapartícula simplificado (LDF, Linear Driving Force Model). Los modelos de difusión intrapartícula discutidos anteriormente incluyen derivadas parciales con respecto al tiempo y la coordenada radial, lo que provoca un mayor esfuerzo de cara a resolución numérica. Con el objetivo de reducir el esfuerzo matemático que conlleva su resolución, Glueckauf (Glueckauf, 1955) propuso un modelo basado en un gradiente de concentraciones lineal. El modelo LDF puede considerarse una simplificación del modelo de difusión superficial homogénea (HSDM) que utiliza para su descripción un enfoque comparable al modelo de difusión externa mediante el empleo de la ley de Fick. En el modelo LDF se asume que la disminución de la carga del adsorbente tiene lugar dentro de una película sólida ficticia comparable a la película líquida del modelo de difusión externa. De acuerdo con la ecuación (5.1) el gradiente de concentraciones es reemplazado por una diferencia entre el adsorbato en equilibrio en el sólido en la superficie externa (q_s) menos la carga media del adsorbente en la partícula q_{media} , siendo la ecuación del flujo para este modelo (Figura 5.1d):

$$j_s = \rho_p k_s (q_s - q_{media}) \quad (5.15)$$

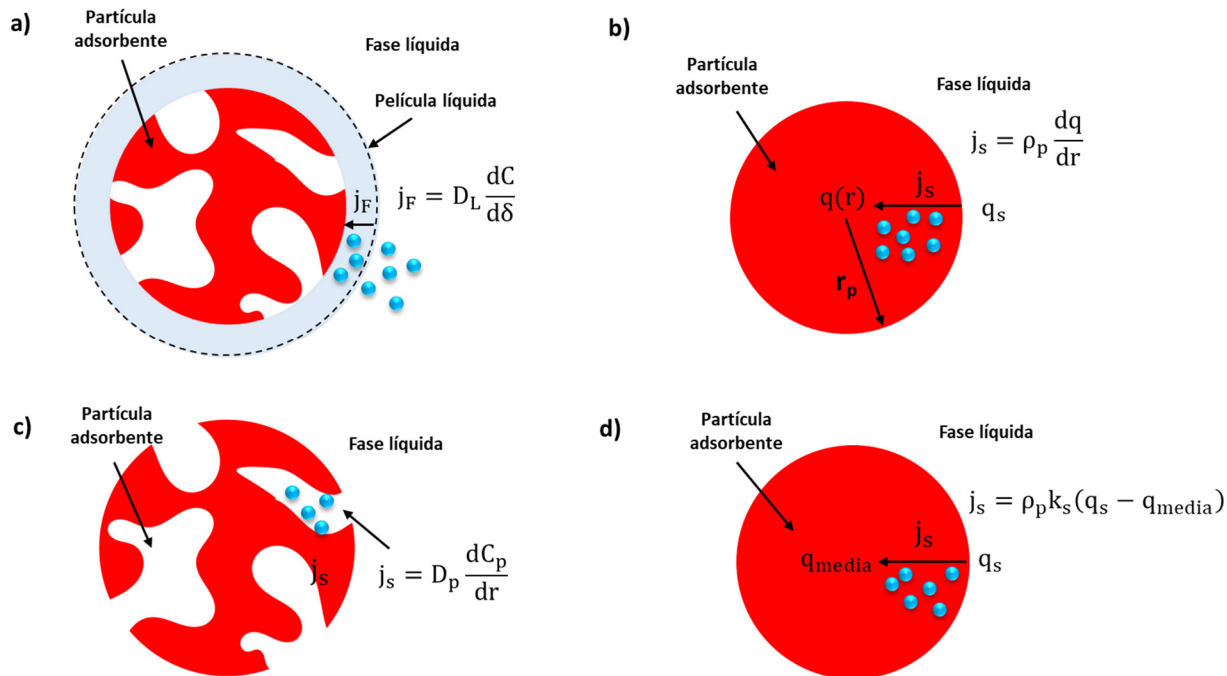


Figura 5.1. Perfil de concentración en el modelo de a) difusión en la película externa, b) difusión superficial homogénea (HSDM), c) difusión en el poro (DPM), d) difusión intrapartícula, (LDF).

Modelos de reacción química

Los modelos de difusión descritos anteriormente son adecuados para describir los procesos de adsorción que implican resistencia a la transferencia de masa y con un significativo gradiente de concentración en la interfase del adsorbente. De manera diferente, en los modelos de reacción química, la resistencia a la transferencia de materia se expresa en función de una reacción química o velocidad de reacción. Lógicamente la premisa de utilizar modelos de reacción química se utiliza cuando la transferencia de masa no es un factor limitante para el proceso de adsorción (Fang *et al.*, 2020). Como se describe en el Capítulo 3, la descripción de la cinética de adsorción a través de una reacción química es un problema mucho más complicado que la descripción teórica de las isothermas de adsorción. Esto se debe a que las expresiones que describen el equilibrio termodinámico son las formas limitantes de las expresiones que describen la evolución temporal de un determinado compuesto en condiciones de no equilibrio. En este sentido en la literatura se emplean mayoritariamente los modelos de reacción de adsorción empíricos frente a los mecanísticos, a pesar de su incertidumbre sobre el proceso de reacción, dada su fácil resolución matemática. Entre esos modelos destacan los modelos de pseudo primer y segundo orden, el modelo de Ritchie, el modelo de Elovich, el modelo de Bangahm y el modelo de Chien-Clayton (Wang y Guo, 2020). Finalmente, una aproximación basada en el equilibrio o en las isothermas de adsorción puede proporcionar el modelo de la reacción química (Tare *et al.*, 1984; Kabay *et al.*, 1998). En el caso de las dos isothermas más comunes dentro de los procesos de adsorción, la isoterma de Freundlich y la isoterma de Langmuir, el modelo de velocidad se expresa según las siguientes ecuaciones (Ortiz *et al.*, 2009; Burkerta *et al.*, 2011):

Isoterma de Freundlich

$$\frac{dq}{dt} = k_d \left(C_s^{(1/n)} - \frac{1}{K_F} q \right) \quad \text{donde} \quad K_F = \frac{k_d}{k_i} \quad (5.16)$$

Donde K_F es la constante de Freundlich, n es el exponente de la ecuación de Freundlich, k_d es la constante cinética directa y k_i es la constante cinética indirecta de la velocidad de reacción química.

Isoterma de Langmuir

$$\frac{dq}{dt} = k_d \left(\frac{q_m K_{Lang} C_s}{1 + K_{Lang} C_s} \right) - k_i q \quad \text{donde} \quad K_{Lang} = \frac{k_d}{k_i} \quad (5.17)$$

Donde K_{Lang} es la constante de Langmuir, q_m la capacidad de carga máxima del sólido de la isoterma de Langmuir, k_d es la constante cinética directa y k_i es la constante cinética indirecta de la velocidad de reacción química.

Estado del arte del modelado de procesos de adsorción con resinas (quelantes) en lecho fijo

El modelado matemático de un proceso de adsorción en lecho fijo empleando resinas de intercambio iónico para la eliminación de iones metálicos se ha estudiado ampliamente en la literatura, sin embargo, son escasos los trabajos que emplean resinas quelantes. A continuación, se describen algunos de estos trabajos. Ortiz *et al.* (2008) desarrollaron un modelo dinámico que permite describir la separación de Fe^{+3} y Cr^{+3} de los baños de pasivado agotados empleando la resina quelante Purolite S-957 operando en un lecho fijo. El modelo matemático asume como etapa controlante la reacción química reversible, estando el equilibrio descrito mediante la isoterma de Freundlich. La validación de los resultados experimentales y simulados permitió estimar la constante de la velocidad de reacción directa, k_d con un valor de $10.660 \text{ mg}^{(n-1)/n} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}_{\text{resina seca}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Los resultados derivados de este trabajo concluyen con un modelo matemático que constituye una

herramienta adecuada para el proceso de purificación por intercambio iónico de baños de pasivado agotados, permitiendo con ello alargar su vida operativa, reduciendo la generación de desechos y minimizando el consumo de materias primas; Borba *et al.* (Borba *et al.*, 2012) desarrollaron un modelo matemático para la eliminación de cobre y cinc de soluciones acuosas sintéticas empleando la resina catiónica Amberlite IR 120 en lecho fijo. El modelo matemático propuesto es un modelo basado en la difusión en la película externa y difusión intrapartícula (LDF). En el estudio determinan los valores del coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida ($k_L \approx 5,6 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ para el cobre y para el níquel), la dispersión axial ($D_{ax} \approx 5,2 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ para el cobre y para el níquel), y el coeficiente de materia en la fase sólida ($k_s = 1,1 \text{ h}^{-1}$ para el cobre y $k_s = 1,3 \text{ h}^{-1}$ para el níquel), mediante correlaciones y datos de la literatura, validando posteriormente el modelo con los datos experimentales obtenidos bajo diferentes condiciones de operación; Arcos-Casarrubias *et al.* (Arcos-Casarrubias *et al.*, 2018) modelaron la adsorción de Cr^{+6} mediante resinas macroporosas basadas en copolímeros vinidil-piridina divinil-benceno, en un lecho fijo a diferentes valores de pH. Propusieron un modelo de difusión en los poros como etapa controlante y determinaron el coeficiente de transferencia de materia en la fase sólida a diferentes pH, ya que según su valor cambia la especie y con ello la adsorción, siendo $k_s = 1,0 \text{ h}^{-1}$ para $\text{pH}=2,0$, $k_s = 2,7 \text{ h}^{-1}$ para $\text{pH}=4,0$ y $k_s = 2,8 \text{ h}^{-1}$ para $\text{pH}=6,0$. El coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida fue determinado mediante correlaciones empleado los parámetros y condiciones de operación de la columna de adsorción con el valor de $k_L \approx 6,6 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$; Ma *et al.* (Ma *et al.*, 2019) emplearon la resina quelante iminodiacetato (Suqing D401) cargada con una determinada relación de H^+/Na^+ para evitar la precipitación durante la eliminación de iones de níquel de aguas residuales en lecho fijo. Posteriormente desarrollaron el modelo HSDM estimando el

coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida (k_L , $1,5 \times 10^{-4} \text{ m h}^{-1}$), la difusividad en la superficie de la partícula (D_s entre $6,2 \times 10^{-13}$ - $1,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$, en función de la relación $\text{H}^+/\text{Na}^+/\text{Ni}^{+2}$ de la resina) y los parámetros de isoterma de Redlich-Peterson que mejor describieron las curvas de ruptura del proceso; Virolainen et al. (Virolainen *et al.*, 2019) desarrollaron el modelo matemático en lecho fijo para describir la eliminación de impurezas de cobre de una corriente de nitrato de plata, acumuladas durante el proceso de electrorefinado industrial de plata, mediante la resina quelante CuWRAM funcionalizada con 2-aminoetil-pidirina. El modelo matemático supone como etapa controlante, la difusión intrapartícula (LDF) y validan los datos experimentales con los resultados simulados del modelo matemático determinando el coeficiente de difusión en la fase sólida, $D_s = 9,0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$; Loureiro et al. (Loureiro *et al.*, 1989) diseñaron el proceso de recuperación de cobre, cinc y plomo de corrientes residuales de la industria hidrometalúrgica, baños de electroplatinado agotados y acabado metálico mediante la resina comercial con grupos amidoxima (Duolite ES346). El modelado matemático de la columna de adsorción o lecho fijo incluye resistencia a la transferencia de materia en el poro, en la película líquida y dispersión axial. La validación de los resultados experimentales frente a los simulados se llevó a cabo utilizando los valores del coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida $k_L = 5,6$ - $3,9 \times 10^{-5} \text{ m h}^{-1}$ para el cobre, $k_L = 5,6 \times 10^{-5} \text{ m h}^{-1}$ para el cinc y $k_L = 6,2 \times 10^{-5} \text{ m h}^{-1}$ para el plomo, la dispersión axial mediante un valor de $Pe = 0,2$ y la difusividad en el poro $D_p = 1,74 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ para el cobre y cinc y $D_p = 2,0 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ para el níquel, obtenidos mediante correlaciones y datos de la literatura.

5.2. Evaluación experimental de un proceso adsorción/desorción en lecho fijo para la separación y recuperación de níquel y cobre

Este apartado tiene como objetivo analizar desde un punto de vista experimental las cinéticas de adsorción y desorción de níquel y cobre cuando se emplea la resina Puromet™ MTS9600 en configuración de lecho fijo. De este análisis se obtendrán las curvas de ruptura características para cada metal en cada etapa del proceso, las cuales permitirán obtener información de interés para el modelado y posterior escalado del proceso. Tanto el sistema como el procedimiento experimental se encuentran descritos en los apartados 2.2.2 y 2.3.3 del Capítulo 2, respectivamente.

El diseño experimental en columna de lecho fijo se ha realizado teniendo en cuenta las principales conclusiones obtenidas en los Capítulos 3 y 4, las cuales se resumen a continuación:

- La adsorción de cobre es independiente del pH de la fase acuosa de alimentación.
- La eliminación de níquel tiene lugar a valores de $\text{pH} \geq 2,0$, siendo prácticamente despreciable a valores de pH inferiores.
- La recuperación de níquel se ve favorecida cuando se emplea una disolución de H_2SO_4 2,0 M.
- La recuperación de cobre se llevó a cabo mediante una disolución de NH_4OH 2,0 M.

En vista de las conclusiones anteriormente citadas, se plantea la configuración de proceso en columna que se ilustra en la Figura 5.2.

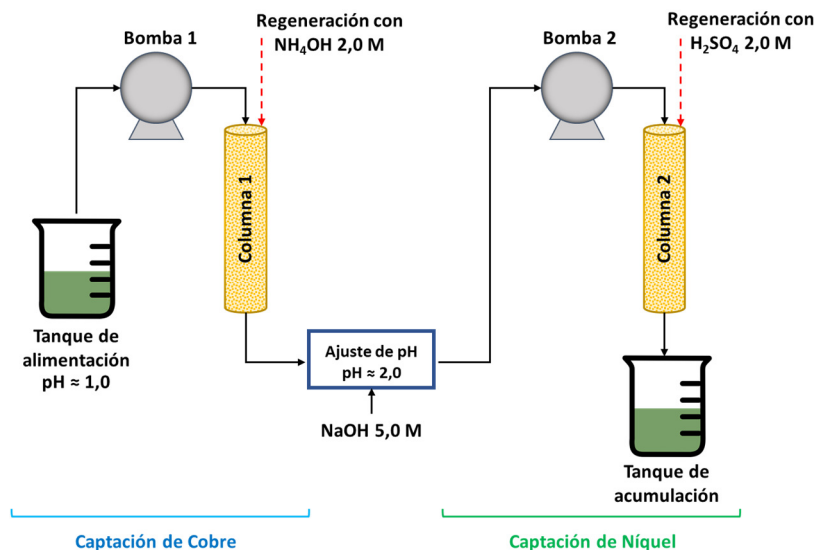


Figura 5.2. Diseño conceptual del proceso de separación-recuperación de níquel y cobre en columna de lecho fijo empleando la resina quelante Puomet™ MTS9600.

En la Figura 5.2 se muestra una configuración de proceso con dos columnas de lecho fijo: i) una primera columna en la que se alimenta el ácido agotado tal y como se recibe del gestor autorizado con un pH ≈ 1,0, con el objetivo de llevar a cabo la adsorción selectiva de cobre frente al níquel. De esta manera se obtendría una columna con una resina cargada con una elevada relación molar de cobre/níquel y ii) una segunda columna a la que se alimentaría la corriente que sale de la primera columna tras un ajuste de pH en línea a un valor de 2,0, favoreciendo así la eliminación de níquel y evitando al mismo tiempo la precipitación de hierro. De esta forma se obtendría una columna con una resina cargada con una elevada relación molar níquel/cobre. Este modo de operación permitiría mejorar la selectividad en la etapa de separación con respecto a los resultados mostrados en el Capítulo 3, donde ambos metales se separaban de forma simultánea. Tras la etapa de carga, la primera columna se regenera con NH₄OH 2,0 M y la segunda columna con H₂SO₄ 2,0 M, permitiendo así la recuperación selectiva e independiente de

ambos metales. Desde un punto de vista operativo, este estudio se ha realizado a escala de laboratorio trabajando de forma independiente con ambas columnas tal y como se muestra en la Figura 5.3.

Como se indica en la Figura 5.3 ambas columnas se operan en continuo pero las etapas de adsorción-desorción de níquel y cobre están desacopladas. De esta forma el ácido agotado (ver Tabla 2.1) se alimentaría a la primera columna y se evaluaría la concentración de metales en el tanque de acumulación a la salida, con el fin de poder obtener la curva de ruptura de cobre. De forma indirecta se observaría el comportamiento del níquel y el hierro cuya adsorción debería ser muy baja o despreciable dado que se trabajase $\text{pH}=0,8$. Antes de proceder a obtener la curva de ruptura de níquel, la disolución recogida en el tanque a la salida de la primera columna fue tratada en tanque agitado (ver sección 2.3.2) para eliminar el cobre presente en la disolución con el fin de obtener la curva de ruptura de níquel evitando la interferencia con el cobre. Una vez que se saturan las columnas se procede a obtener las curvas de regeneración mediante lavado con los correspondientes agentes de regeneración.

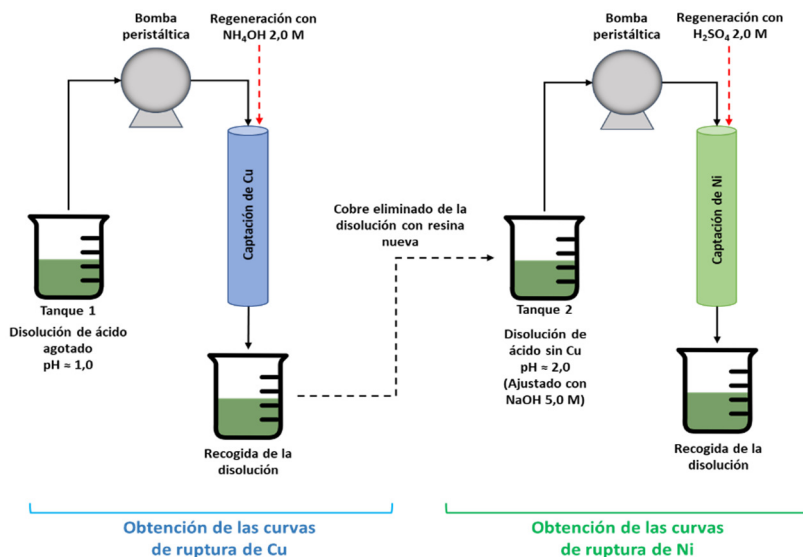


Figura 5.3. Metodología experimental empleada en la obtención de las curvas de ruptura de níquel y cobre de ácidos agotados con la resina quelante PurometTM MTS9600.

Las columnas empleadas tienen una longitud efectiva de 0,19 m y un diámetro interno de 0,03 m, siendo por tanto el volumen de lecho (VL) de $1,3 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ (130 mL). La fase de alimentación circula a través de la columna en modo continuo y flujo descendente con un caudal de $3,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ($2,6 \text{ VL h}^{-1}$). La Tabla 5.1 muestra las condiciones en las que se han realizado los experimentos de adsorción en columna.

Tabla 5.2. Condiciones experimentales empleadas para la determinación de las curvas de ruptura de níquel y cobre en columna de lecho fijo.

	Experimento	pH	Cu (mg L ⁻¹)	Ni (mg L ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	Regenerante
Columna 1: curva de ruptura Cu	EXP1 (resina nueva)	1,0	2.609	9.497	22.034	NH ₄ OH 2,0 M
	EXP2 (resina regenerada)		3.337	9.291	25.181	
Columna 2: curva de ruptura Ni	EXP1 (resina nueva)	2,0	59,37	7.612	17.909	H ₂ SO ₄ 2,0 M
	EXP2 (resina regenerada)		48,87	7.519	18.166	

Las Figuras 5.4-5.6 muestran las curvas de ruptura adimensionales de cobre, níquel y hierro obtenidas en la columna 1 en la que se alimenta el ácido agotado sin ajuste de pH. Los datos de concentración se determinan en muestras tomadas en el tanque de acumulación a la salida de dicha columna. En el experimento EXP1 se trabajó con resina nueva mientras que en el experimento EXP2 se empleó la misma resina que en el EXP1 tras las etapas de regeneración (NH₄OH 2,0 M) y protonación (H₂SO₄ 0,5 M).

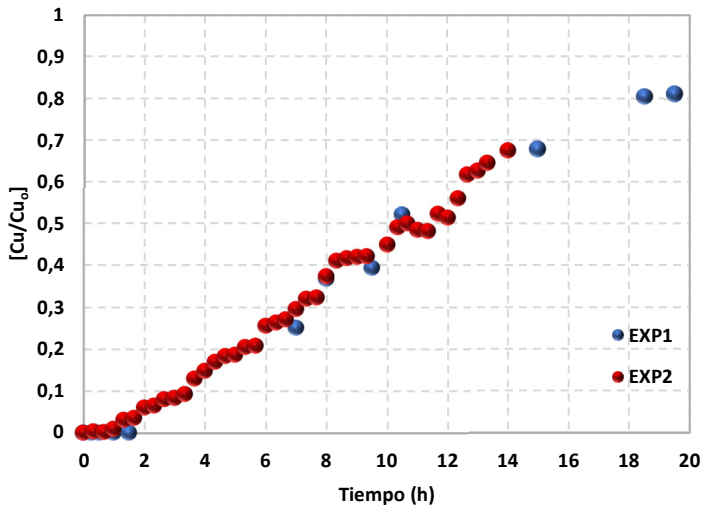


Figura 5.4. Curvas de ruptura adimensionales para el cobre obtenidas en la columna 1 para los experimentos EXP1 y EXP2.

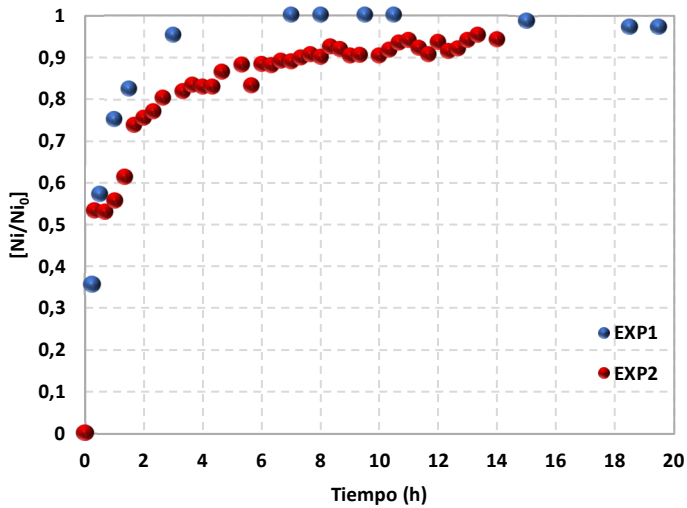


Figura 5.5. Curvas de ruptura adimensionales para el níquel obtenidas en la columna 1 para los experimentos EXP1 y EXP 2.

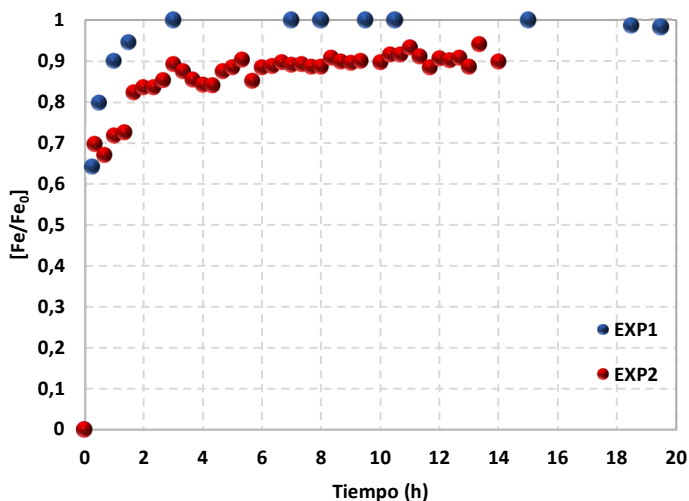


Figura 5.6. Curvas de ruptura adimensionales para el hierro obtenidas en la columna 1 para los experimentos EXP1 y EXP2.

Los resultados mostrados en las Figuras 5.4-5.6 permiten concluir que la curva de ruptura de cobre tiene una forma diferente a las obtenidas para níquel y hierro tal y como cabría esperar al operar a un $\text{pH} < 2,0$ para el cual la eliminación de níquel y hierro no se ve favorecida. Los resultados relativos al níquel y al hierro muestran que la concentración adimensional a la salida alcanza valores asintóticos tras 2 horas de operación (5,2 VL tratados) los cuales varían entre el 90% y el 100% de la concentración en la corriente de entrada, dependiendo de que si se utiliza resina regenerada o resina nueva. En el caso del cobre se observa que la concentración adimensional aumenta de forma más lenta que en caso del níquel y el hierro, debido a que la adsorción de cobre no se ve limitada bajo las condiciones de operación seleccionadas. Para este metal no se ve diferencia entre los experimentos realizados con resinas nuevas y regeneradas alcanzándose una concentración adimensional asintótica (80% de la concentración en la corriente de entrada) tras 20 horas de operación (52 VL tratados). Durante las dos primeras horas

de operación, el lecho es capaz de eliminar más del 90% del cobre presente en la corriente de entrada.

La disolución tratada en la columna 1 recogida en el tanque de acumulación, se pone en contacto con resina nueva para eliminar el cobre que no ha sido captado en la columna, obteniéndose una disolución con la composición que se muestra en la Tabla 5.1 (datos correspondientes a los experimentos en la columna 2). Puede apreciarse que la concentración de cobre es inferior a 60 mg L^{-1} , siendo las concentraciones de níquel y hierro ligeramente inferiores a las observadas en el residuo original, aunque se mantiene el orden de magnitud. Las Figuras 5.7 y 5.8 muestran las curvas de ruptura adimensionales para níquel y hierro en la columna 2 obtenidas alimentando la disolución con la composición descrita en la Tabla 5.1 a un valor inicial de pH de 2,0. La concentración de cobre a la salida se consideró despreciable.

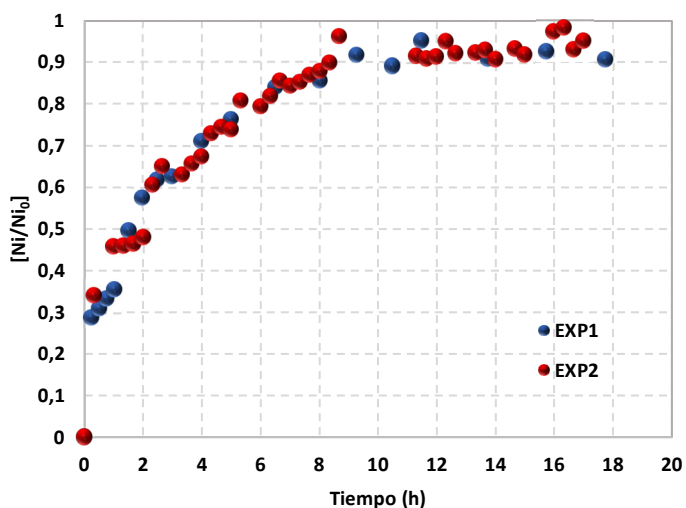


Figura 5.7. Curvas de ruptura adimensionales para el níquel obtenidas en la columna 2 para los experimentos EXP1 y EXP2.

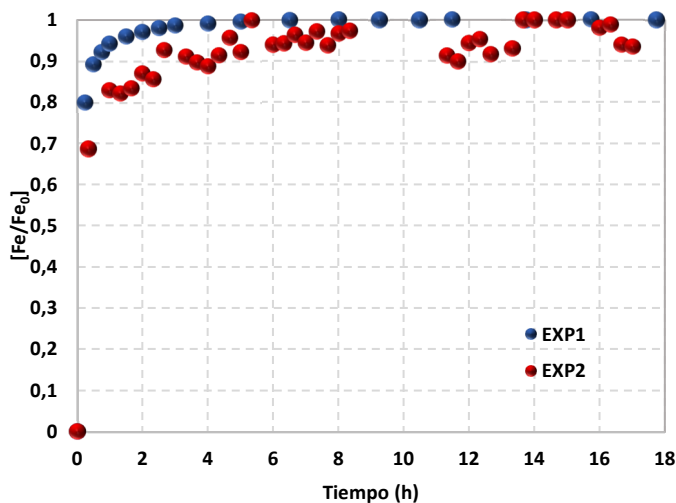


Figura 5.8. Curvas de ruptura adimensionales para el hierro obtenidas en la columna 2 para los experimentos EXP1 y EXP2.

A partir de la información mostrada en las Figuras 5.7 y 5.8 se puede concluir que los resultados obtenidos en los experimentos con resina nueva y resina regenerada son muy similares, confirmando la eficacia de la etapa de regeneración que se describirá más adelante. En el caso de las curvas de ruptura para el níquel (Figura 5.7) se observa que, aunque el aumento de la concentración adimensional es más lento que para el caso del hierro, el comportamiento asintótico se alcanza antes que en el caso del cobre (ver Figura 5.4): 8 horas (20.8 VL) frente a las 20 horas (52 VL). Este comportamiento, corrobora la evidencia hasta ahora propuesta a lo largo de los s 3 y 4, la resina Puromet™ MTS9600 aunque tiene una gran afinidad por el níquel, adsorbe preferencialmente al cobre incluso en las condiciones de operación más desfavorables. Asimismo, la adsorción de hierro en valores porcentuales es baja; sin embargo, hay que tener en cuenta que las concentraciones de hierro presentes en la disolución son más del doble que las de níquel y diez veces mayores que las de cobre.

Al igual que sucedía en la primera columna, la Figura 5.8 muestra que la concentración adimensional de hierro alcanza un comportamiento asintótico en las primeras 2 horas de operación, confirmando la baja afinidad de la resina por el hierro presente en la disolución.

Una vez analizada la etapa de adsorción, se procedió a llevar a cabo la regeneración de la columna. Para ello se lavó la columna inicialmente con agua ultrapura seguido de un lavado en flujo ascendente empleando el agente de regeneración correspondiente (ver Tabla 5.1) con un caudal de $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ($1,8 \text{ VL h}^{-1}$) eliminándose el hierro que ha podido quedar retenido. Previamente a la realización del EXP2 en cada una de las columnas, se reprotonó la resina regenerada con H_2SO_4 0,5M. Las Figuras 5.9 y 5.10 muestran las curvas de regeneración para níquel y cobre obtenidas tras la regeneración de las columnas 1 y 2 con el agente regenerante indicado en la Tabla 5.1.

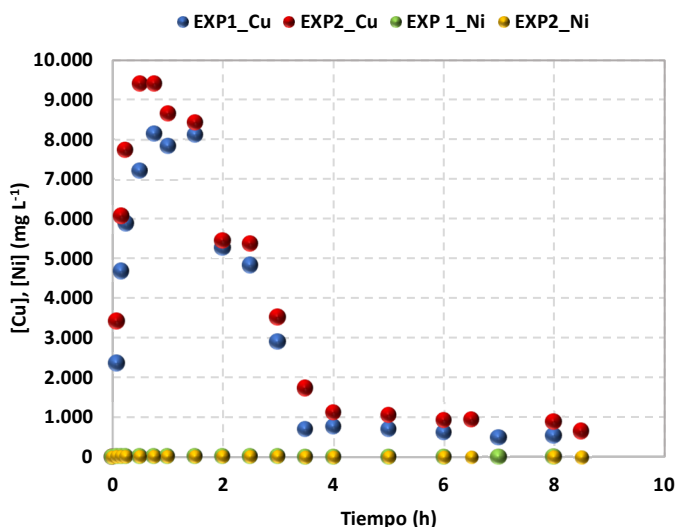


Figura 5.9. Curvas de regeneración cobre y níquel obtenidas tras la regeneración de la columna 1 con NH_4OH 2,0 M.

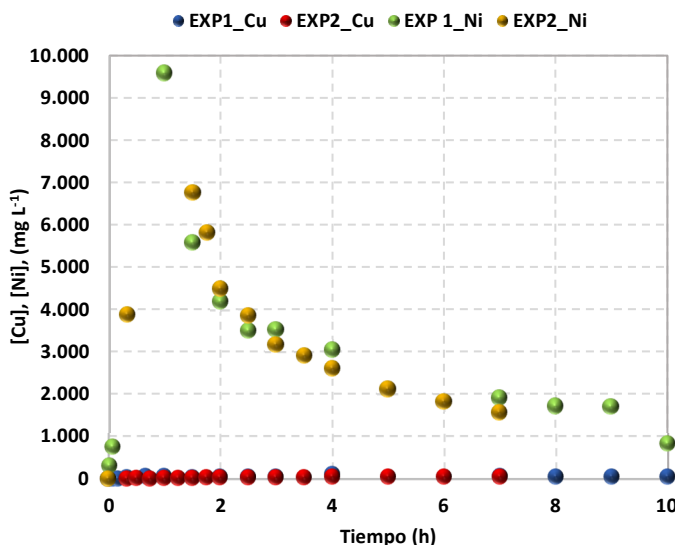


Figura 5.10. Curvas de regeneración de níquel y cobre obtenidas tras la regeneración de la columna 2 con H_2SO_4 2,0 M.

Los resultados de regeneración mostrados en las Figuras 5.9 y 5.10 confirman la eficacia de las etapas de regeneración, así como su capacidad para recuperar de forma selectiva níquel y cobre en disoluciones independientes. Con respecto a la regeneración de la columna 1 (Figura 5.9) se puede concluir que la curva puede considerarse asintótica tras 4 horas de lavado ($7,2 \text{ VL h}^{-1}$). Asimismo, se puede observar que los niveles de concentración de níquel son despreciables durante todo el ciclo de regeneración. Con relación a la regeneración de la columna 2 (Figura 5.10), el estado estacionario se alcanza tras 8 horas de lavado ($14,4 \text{ VL h}^{-1}$), detectándose concentraciones de cobre despreciables durante todo el ciclo de regeneración. En ambos casos se observa una alta reproducibilidad de resultados, y de acuerdo con los resultados de adsorción obtenidos en los experimentos realizados con resina regenerada (EXP2 en columnas 1 y 2), se confirma la eficacia de la etapa de regeneración.

5.3. Modelado y validación experimental de la etapa de adsorción de níquel y cobre en lecho fijo

En este apartado se va a desarrollar el modelo matemático dinámico capaz de validar los resultados experimentales relativos a la separación selectiva de níquel y cobre en lecho fijo mediante la resina quelante Puromet™ MTS9600 y descritos en el apartado 5.2. Para ello, en el apartado 5.3.1 se va a realizar la descripción del modelo matemático, en el apartado 5.3.2 se describen y calculan los parámetros necesarios para llevar a cabo la resolución del modelo matemático, y finalmente en el apartado 5.3.3 se lleva a cabo la validación de los datos experimentales mediante estimación paramétrica.

5.3.1. Descripción del modelo matemático en lecho fijo

En general, un modelo matemático que describa la curva de ruptura de proceso debe de constar de la i) ecuación del balance de materia de la columna o lecho fijo, ii) la ecuación de equilibrio y de un iii) conjunto de ecuaciones que describan la transferencia de masa externa e interna.

i) Ecuación del balance de materia

El balance de materia a un elemento diferencial de volumen de una columna, dV , es igual a la altura de ese diferencial, dz , por el área de la sección transversal, A_R , $dV = A_R dz$ (Figura 5.11).

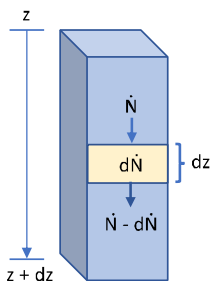


Figura 5.11. Balance de materia a un elemento diferencial de volumen, dV , de un lecho fijo.

Asumiendo que la cantidad adsorbida o acumulada en el elemento diferencial de volumen es igual la diferencia de lo que entra menos lo que sale en el diferencial de volumen y que la entrada y salida ocurre por convección y dispersión axial, el balance de materia viene dado por:

$$\dot{N}_{\text{acumulación}} + \dot{N}_{\text{adsorción}} = \dot{N}_{\text{convección}} + \dot{N}_{\text{dispersión}} \quad (5.18)$$

Donde \bar{N} representa el cambio de la cantidad de adsorbato con el tiempo. Cada uno de estos términos se puede describir a través de las expresiones matemáticas siguientes:

El término de acumulación del adsorbato dentro del lecho en el elemento diferencial de volumen viene dado por:

$$\dot{N}_{\text{acumulación}} = \varepsilon_B A_R dz \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon_B dV \frac{\partial C}{\partial t} \quad (5.19)$$

donde ε_B es la porosidad del lecho (bulk) y C la concentración del adsorbato en el fluido.

El término de adsorción en el diferencial de volumen se puede describir como:

$$\dot{N}_{\text{adsorción}} = \rho_B A_R dz \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \rho_B dV \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (5.20)$$

donde ρ_B es la densidad del lecho y \bar{q} la concentración media del adsorbato en el sólido.

El término de convección, es decir la diferencia entre la cantidad de adsorbato que entra y sale del elemento dz por unidad de tiempo, es el siguiente

$$\dot{N}_{\text{convección}} = -v_F A_R C|_z - v_F A_R C|_{z+dz} \quad (5.21)$$

que, en forma diferencial queda expresado de la siguiente forma:

$$\dot{N}_{\text{convección}} = -v_F A_R dz \frac{\partial C}{\partial z} = -v_F dV \frac{\partial C}{\partial z} \quad (5.22)$$

donde v_F es la velocidad de entrada al elemento diferencial de volumen del lecho fijo.

El término de dispersión axial que se describe a través de la primera ley de Fick, queda expresado de la siguiente forma realizando el balance entre la concentración que entra y que sale al diferencial:

$$\dot{N}_{\text{dispersión}} = D_{ax} \varepsilon_B A_R \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z+dz} - D_{ax} \varepsilon_B A_R \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_z \quad (5.23)$$

Donde D_{ax} es el coeficiente de dispersión axial. La ecuación (5.23) se puede expresar de manera diferencial como:

$$\dot{N}_{\text{dispersión}} = D_{ax} \varepsilon_B A_R dz \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = D_{ax} \varepsilon_B dV \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (5.24)$$

Introduciendo las ecuaciones (5.19), (5.20), (5.22) y (5.24) en la ecuación (5.18) y dividiendo entre dV , el balance de materia de un lecho fijo viene dado por la siguiente ecuación (Shafeeyan *et al.*, 2014; Camargo *et al.*, 2014; Lin *et al.*, 2017; Fontão *et al.*, 2020):

$$\varepsilon_B \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_B \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} + v_F \frac{\partial C}{\partial z} - D_{ax} \varepsilon_B \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (5.25)$$

Los modelos que consideran el término de dispersión se denominan modelos de flujo disperso, mientras que los modelos que desprecian el término de dispersión se denominan modelos de flujo de pistón.

Como se describe en el apartado 5.1 un modelo matemático capaz de describir la curva de ruptura de un proceso de adsorción debe de estar constituido por i) el balance de materia al lecho fijo, ii) las relaciones de equilibrio del sistema y iii) un set de ecuaciones capaces de describir los fenómenos de la transferencia de materia interna y externa alrededor de la partícula.

5.3.2. Modelado matemático de la separación y recuperación selectiva del sistema Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo

En base a los resultados experimentales y a los ajustes obtenidos en el Capítulo 3 relativos al estudio del equilibrio y de la cinética de adsorción del cobre se concluyó que:

- i) Los datos de equilibrio del cobre con la resina Puromet™ MTS9600 se ajustan al modelo de isoterma de Langmuir.
- ii) La cinética del cobre se ajusta a un modelo cinético de pseudo primer orden.
- iii) El control de la etapa de difusión externa analizado con la ecuación de Boyd's es una etapa a tener en cuenta en el diseño del proceso.
- iv) El control de la difusión interna empleando la ecuación de Webber & Morris (W&M) no alcanza un buen ajuste, lo que puede ser indicativo de a) que la difusión interna en la partícula (poro) no es dominante dejando la opción abierta hacia el control por reacción química o b) que la difusión interna en la partícula (poro) sucede a través de las etapas de difusión en el macroporo y en el microporo.
- v) El estudio del control de la difusión interna según la ecuación de W&M en base a la cinética del cobre no ha sido determinante de cara a relacionar estos resultados con el modelo de pseudo-primer orden, si

bien es cierto, que este modelo empírico se asocia, en gran parte de los estudios, a control difusional como etapa controlante del transporte de materia.

En base a estas conclusiones, a continuación, se detallan las ecuaciones que constituyen el modelo matemático de adsorción del cobre con la resina quelante Puromet™ MTS9600 en lecho fijo, considerando en el mismo:

- a) El término de dispersión en el balance de materia del modelo matemático dado que se ha trabajado a caudales bajos (Re bajos, rango de operación del fabricante y ajuste a tiempos de residencia).
- b) Como etapa controlante la difusión en el poro (difusión interna) empleando para ello el modelo de difusión intrapartícula simplificado (LDF), ya que como se describe en el apartado 5.1, tras una serie de asunciones representa al concepto deseado, siendo los modelos más sencillos de resolver.

El set de ecuaciones del sistema Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600 compuesto de un lecho fijo, referidas a volumen de lecho, y un tanque de mezcla perfecta a la salida (Figura 5.3) se describen a continuación (Ostroski *et al.*, 2011; Borba *et al.*, 2011). A su vez en la Figura 5.12 se muestran las etapas relativas a la difusión en la película líquida y difusión intrapartícula consideradas en el modelo de adsorción de cobre con resinas quelantes.

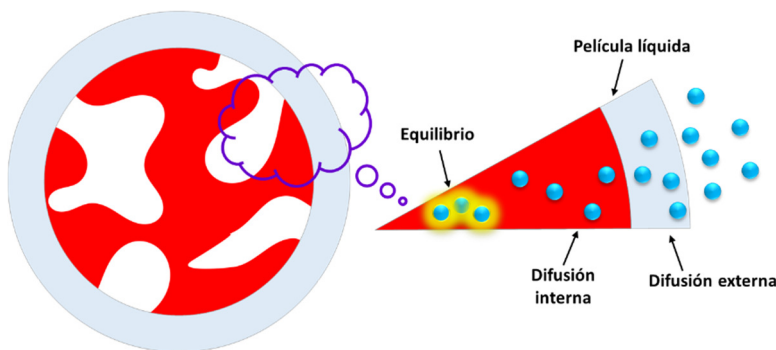


Figura 5.12. Etapas del modelo matemático del sistema Cu^{2+} /Puromet™ MTS9600.

Lecho fijo

Balance de materia al lecho fijo:

$$\varepsilon_B \frac{\partial C}{\partial t} + (\rho_P(1 - \varepsilon_B) + \rho_F \varepsilon_B) 10^{-3} \frac{\partial q}{\partial t} + v_F \frac{\partial C}{\partial z} - D_{ax} \varepsilon_B \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (5.26)$$

donde 10^{-3} es el un factor empleado para el ajuste de unidades, C es la concentración del adsorbato (mg L^{-1}), q es la cantidad de adsorbato en la superficie del sólido (intrapartícula) ($\text{mg kg resina seca}^{-1}$), v_F es la velocidad en m h^{-1} , D_{ax} es el coeficiente de dispersión axial ($\text{m}^2 \text{h}^{-1}$), siendo las condiciones iniciales y de contorno,

$$q = 0, \quad C = 0 \quad \text{para } t = 0 \quad (5.27)$$

$$C = C_{in} \quad \text{para } z = 0 \quad (5.28)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \text{para } z = L \quad (5.29)$$

Difusión en la película líquida:

$$(\rho_P(1 - \varepsilon_B) + \rho_F \varepsilon_B) 10^{-3} \frac{\partial q}{\partial t} = k_L A_P (C - C_{eq}) \quad (5.30)$$

donde el factor 10^{-3} se ha empleado para el ajuste de unidades, ρ_P es la densidad de la partícula (kg m^3), ρ_F es la densidad del fluido (kg m^3), k_L el coeficiente de transferencia de materia en la película líquida (m h^{-1}), A_P el área

superficial externa por unidad de volumen de la partícula ($\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$) y C_{eq} la concentración del adsorbato en equilibrio con el sólido y la condición inicial,

$$q = 0 \quad \text{para } t = 0 \quad (5.31)$$

Difusión intrapartícula

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_s (q_{eq} - q) \quad (5.32)$$

donde k_s el coeficiente de transferencia de materia intrapartícula en la superficie del sólido modificado (h^{-1}) y q_{eq} la concentración del adsorbato en equilibrio en el sólido y la condición inicial,

$$q = 0 \quad \text{para } t = 0 \quad (5.33)$$

Isoterma de equilibrio:

$$q_{eq} = \frac{q_m K_{Lag} C_{eq}}{1 + K_{Lag} C_{eq}} \quad (5.34)$$

donde q_m es la capacidad de adsorción máxima del sólido ($\text{mg kg resina seca}^{-1}$) y K_{Lag} la constante de la ecuación de Langmuir (L mg^{-1}).

El coeficiente de dispersión axial se calcula a través de la correlación propuesta por Levenspiel (Levenspiel, 2009)

$$D_{ax} = \frac{1,8 v_F d_p}{\varepsilon_B} \quad (5.35)$$

donde d_p es el diámetro de partícula en m.

El área superficial externa por unidad de volumen de la partícula, A_p se obtiene a partir de la siguiente ecuación as:

$$A_p = \frac{6}{d_p} \quad (5.36)$$

El coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida se calcula a través de la correlación propuesta por Wilson y Geankopolis (Wilson y Geankopolis,

1966), relativa al número de Sherwood (Sh) en función de los números adimensionales de Reynolds (Re) y Schmidt (Rivero *et al.*, 2004):

$$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon_B} Re^{1/3} Sc^{1/3} \quad (5.37)$$

expresión válida en los rangos $0,0016 < Re < 55$ y $165 < Sc < 70.600$ que se encuentran dentro de los rangos de operación de sistema (Maucci *et al.*, 2001), siendo:

$$Re = \frac{\rho_F v_F d_P}{\mu} \quad Sch = \frac{\mu}{\rho_F D_m} \quad Sh = \frac{k_L}{d_P D_m} \quad (5.38)$$

donde μ es la viscosidad del fluido en $kg\ m^{-1}\ h^{-1}$, D_m es el coeficiente de difusión molecular ($m\ h^{-1}$) del cobre que se calcula a su vez empleando la ecuación de Worch (Worch, 2008):

$$D_m = \frac{3,595 \times 10^{-14} T}{\mu M^{0,53}} \quad (5.39)$$

siendo M el peso molecular en $g\ mol^{-1}$ y T la temperatura en K.

El coeficiente de transferencia de materia intrapartícula o en el sólido se calcula a partir de la siguiente correlación (Glueckauf, 1955):

$$k_S = \frac{5 A_P D_S}{r_P} \quad (5.40)$$

donde D_S es el coeficiente de difusión en la superficie del sólido ($m^2\ h^{-1}$).

Tanque mezcla perfecta

Como se observa en la Figura 5.3, la concentración a la salida del lecho fijo entra continuamente al tanque de mezcla perfecta:

$$QC_{in}^T = \frac{d(V^T C^T)}{dt} = \frac{dV^T}{dt} C^T + \frac{dC^T}{dt} V^T \quad (5.41)$$

siendo C_{in}^T ($mg\ L^{-1}$) la concentración inicial en el tanque, C ($mg\ L^{-1}$) la concentración en el tanque, Q el caudal ($m^3\ h^{-1}$) V^T (L) el volumen del tanque

que continuamente se está incrementando como consecuencia del caudal de salida del lecho fijo:

$$\frac{dV^T}{dt} = Q \quad (5.42)$$

siendo la condición inicial:

$$C_{out} \text{ (para } t = t \text{ y } z = L) = C_{in}^T \text{ para } t = 0 \quad (5.43)$$

Las ecuaciones, condiciones de contorno/iniciales y parámetros (5.26) a (5.43) constituyen el modelo matemático propuesto para la descripción del proceso de adsorción del cobre con la resina quelante Puromet™ MTS9600. Se trata de un conjunto de ecuaciones de tipo diferencial y algebraico que se han resuelto de forma simultánea empleando el software de simulación comercial Aspen Custom Modeler (Aspen Technology). Al aplicar el modelo matemático propuesto al caso de estudio se genera un sistema de 5 ecuaciones diferenciales, 9 ecuaciones algebraicas, 6 variables, 5 parámetros a calcular y 1 incógnita a estimar. En la Tabla 5.2 se muestra un resumen de las ecuaciones, las variables y los parámetros que componen el modelo matemático del sistema $\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}} \text{ MTS9600}$ en lecho fijo.

Tabla 5.2. Modelo matemático empleado para describir el sistema Cu⁺²/Puromet™ MTS9600 en lecho fijo: ecuaciones, variables y parámetros.

Ecuaciones diferenciales	
Balance de materia al lecho	$\varepsilon_B \frac{\partial C}{\partial t} + (\rho_P(1 - \varepsilon_B) + \rho_F \varepsilon_B) 10^{-3} \frac{\partial q}{\partial t} + v_F \frac{\partial C}{\partial z} - D_{ax} \varepsilon_B \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0$ $q = 0, \quad C = 0 \quad \text{para } t = 0$ $C = C_{in} \quad \text{para } z = 0$ $\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \text{para } z = L$
Difusión en la película líquida	$(\rho_P(1 - \varepsilon_B) + \rho_F \varepsilon_B) 10^{-3} \frac{\partial q}{\partial t} = k_L A_P (C - C_{eq})$ $q = 0 \quad \text{para } t = 0$
Difusión intrapartícula simplificado (LDF)	$\frac{\partial q}{\partial t} = k_S (q_{eq} - \bar{q})$ $q = 0 \quad \text{para } t = 0$
Balances de materia en el tanque de mezcla perfecta	$Q C_{in}^T = \frac{d(V^T C^T)}{dt} = \frac{dV^T}{dt} C^T + \frac{dC^T}{dt} V^T$ $\frac{dV^T}{dt} = Q$ $C_{out} \quad (\text{para } t = t \text{ y } z = L) = C_{in}^T \quad \text{para } t = 0$
Ecuaciones algebraicas	
Coefficiente de dispersión axial	$D_{ax} = \frac{1,8 v_F d_p}{\varepsilon_B}$
Isoterma de equilibrio	$q_{eq} = \frac{q_m K_{Lag} C_{eq}}{1 + K_{Lag} C_{eq}}$
A _p el área superficial externa	$A_p = \frac{6}{d_p}$
Coefficiente de transferencia de materia en la película líquida	$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon_B} Re^{1/3} Sc^{1/3}$ $Re = \frac{\rho_F v_F d_p}{\mu} \quad Sch = \frac{\mu}{\rho_F D_m} \quad Sh = \frac{k_L}{d_p D_m}$
Coefficiente de difusión molecular	$D_m = \frac{3,595 \times 10^{-14} T}{\mu M^{0,53}}$
Coefficiente de transferencia de materia intrapartícula o en el sólido	$k_S = \frac{5 A_p D_S}{r_p}$

Tabla 5.2. Modelo matemático empleado para describir el sistema Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo: ecuaciones, variables y parámetros (Continuación).

Parámetros y variables	
Variables	C, q, C_{eq}, q_{eq}, V
Parámetros	$v_F, \rho_p, d_p, \varepsilon_B, \rho_F, \mu, T, M, q_m, K_{Lag}, Q$
Parámetros a calcular	$D_{ax}, A_p, k_L, D_m, k_s$
Parámetro a estimar	D_s

Los valores de los parámetros empleados en la resolución del modelo matemático descrito en la Tabla 5.2, se muestran a continuación en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Parámetros empleados en el modelo matemático del sistema Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo.

Parámetro	Valor
Radio interno de la columna (m)	$1,50 \times 10^{-2}$
Longitud de la columna (m)	$1,90 \times 10^{-1}$
Velocidad del fluido (m h^{-1}), v_F^*	$4,53 \times 10^{-1}$
Densidad partícula (Kg m^{-3}), ρ_p	745
Diámetro de partícula (m), d_p	$7,13 \times 10^{-8}$
Porosidad lecho (adim), ε_B	0,5
Densidad del fluido (Kg m^{-3}), ρ_F	1.100
Viscosidad del fluido ($\text{Kg m}^{-1} \text{h}^{-1}$), μ	3,6
Temperatura, K	293
Peso molecular (g mol^{-1}), M	63,5
Capacidad de adsorción máxima del sólido ($\text{mg kg}_{\text{resina seca}}^{-1}$), q_m	48.309
Constante de la ecuación de Langmuir (L mg^{-1}).	$9,10 \times 10^{-2}$
Caudal ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$), Q	$3,40 \times 10^{-1}$

*El parámetro v_F fue calculado a partir de las dimensiones del lecho, caudal/sección transversal de la columna.

El cálculo del coeficiente de difusión en la superficie del sólido D_s , se ha realizado mediante estimación paramétrica empleando el modelo matemático detallado en la Tabla 5.2, los datos de los parámetros de la Tabla 5.3 y los resultados de los experimentos de adsorción del cobre mediante la resina quelante Puromet™ MTS9600 en lecho fijo, EXP1 y EXP2 mostrados en el apartado 5.2. El parámetro por determinar se estima a través de la herramienta de simulación (estimación) paramétrica del software Aspen Custom Modeler (ACM) descrita en el Capítulo 2, utilizando como criterio de ajuste la mínima desviación estándar de los datos experimentales frente a los datos simulados. El ajuste de las curvas de ruptura del sistema Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600 se muestra en las Figuras 5.13 y 5.14.

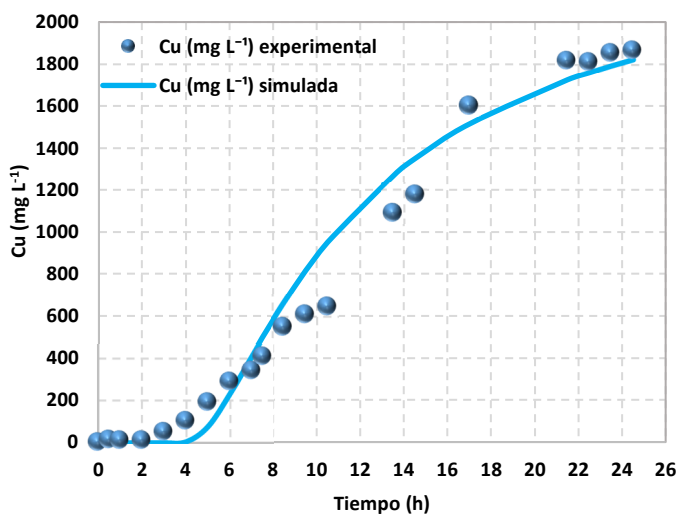


Figura 5.13. Curva de ruptura experimental y simulada del sistema Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo para el experimento EXP1.

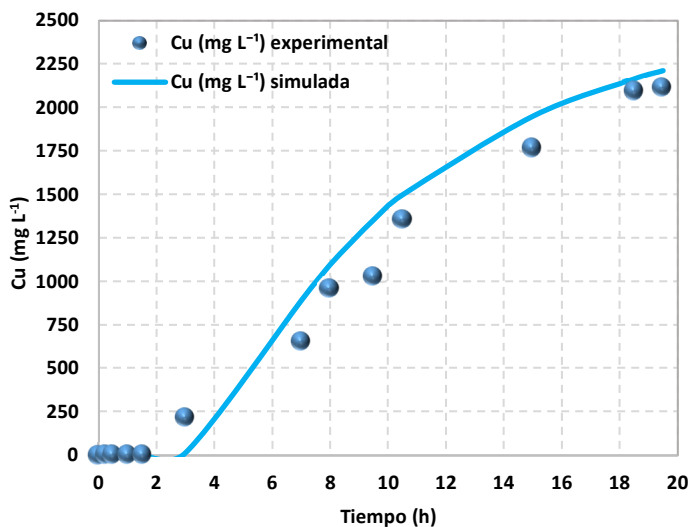


Figura 5.14. Curva de ruptura experimental y simulada del sistema Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo para el experimento EXP2.

Como se observa en las Figuras 5.13 y 5.14, el ajuste entre los datos experimentales y simulados (línea continua) para ambos experimentos es satisfactorio, exceptuando al inicio de la curva de ruptura, debiéndose posiblemente esa diferencia a problemas fluidodinámicos dentro del lecho fijo. Hay que tener en cuenta que, en una primera etapa, encaminada a la adsorción de cobre, la columna se encuentra vacía; al comienzo de los experimentos se generan problemas relacionados, por ejemplo, con caminos preferenciales, lo que da lugar a una salida irregular del fluido hasta que el lecho se va llenado, humedeciéndose la resina y minimizándose estos efectos. A partir de la simulación se obtiene como resultado los valores de los parámetros $k_L=5,47 \times 10^{-2} \text{ m h}^{-1}$, $D_{ax}=1,16 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ y $D_m=4,20 \times 10^{-6} \text{ m h}^{-1}$, valores que se encuentran dentro del rango de valores encontrados en la bibliografía. En el trabajo de Arim et al (Arim et al., 2018) se evalúa la adsorción de cromo en una columna de lecho fijo empleando también el modelo de LDF y obteniendo el valor del parámetro de la dispersión axial de

$3,40 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$. Además, Davila-Guzman et al (Davila-Guzman *et al.*, 2015) plantearon un modelo fluidodinámico de transferencia de materia basado tanto en la dispersión axial como en la difusión intraparticular donde se obtuvieron unos valores del parámetro de dispersión axial de $2,32 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$. Lin et al (Lin *et al.*, 2017) estudiaron la adsorción del ácido levulínico en una columna de lecho fijo rellena con la resina SY-01, planteando un modelo matemático de velocidad general y obteniendo valores de k_L de entre $5,53 \times 10^{-2} \text{ m h}^{-1}$ y $9,66 \times 10^{-2} \text{ m h}^{-1}$. El valor obtenido para la difusión molecular obtenido se puede comparar también con el obtenido por Lin et al $D_m = 3,33 \times 10^{-6} \text{ m h}^{-1}$, muy próximo al obtenido en esta Tesis Doctoral.

Además de los parámetros anteriormente descritos, como consecuencia de la estimación paramétrica se obtiene, tras el ajuste de los datos experimentales a los datos simulados, un valor de parámetro estimado del coeficiente de difusión de la superficie en el sólido de $D_s = 3,13 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$. Este valor se puede considerar próximo al encontrado por Rivero et al (Rivero *et al.*, 2004) $D_s = 5,148 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$, parámetro estimado para describir la eliminación de cromo de aguas residuales mediante la técnica de intercambio iónico.

Finalmente, la Figura 5.15 muestra los gráficos de paridad obtenidos para ambos experimentos para un error relativo porcentual del 15,0%, observándose que el 73,0% de los datos simulados para ambos experimentos se encuentran en el intervalo de $[\text{Cobre}]_{\text{sim}} \pm 15\% [\text{Cobre}]_{\text{exp}}$. Con los resultados obtenidos se considera que el modelo matemático planteado describe el proceso de adsorción de cobre con la resina quelante Puromet™ MTS9600 en lecho fijo.

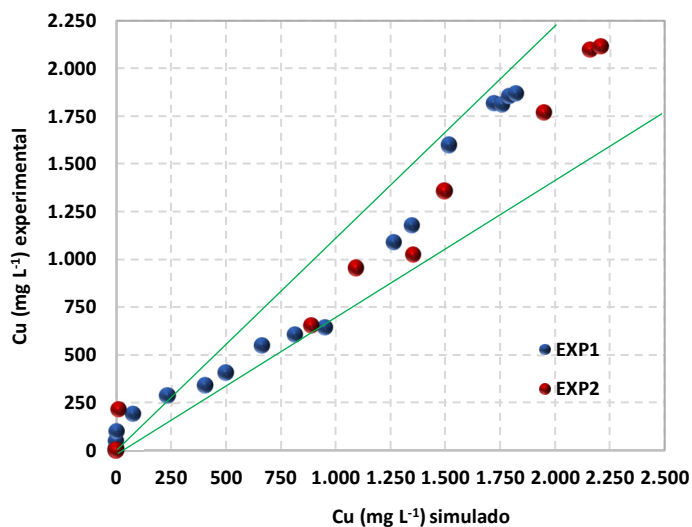


Figura 5.15. Gráficos de paridad del sistema Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo para los experimentos EXP1 y-EXP2 asumiendo un error del $\pm 15\%$.

5.3.3. Modelado matemático de la separación y recuperación selectiva del sistema Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo

En base a los resultados experimentales y a los ajustes obtenidos en el Capítulo 3 relativos al estudio del equilibrio y de la cinética de adsorción del níquel se concluyó que:

- i) Los datos de equilibrio del níquel con la resina Puromet™ MTS9600 se ajustan al modelo de isoterma de Freundlich.
- ii) La cinética del níquel se ajusta a un modelo cinético de pseudo-segundo orden.
- iii) El control de la etapa de difusión externa analizado con la ecuación de Boyd's es una etapa a tener en cuenta en el diseño del proceso.
- iv) El control de la difusión interna empleando la ecuación de Webber & Morris (W&M) no alcanza un buen ajuste, lo que puede ser indicativo

de a) que la difusión interna en la partícula (poro) no es dominante dejando la opción abierta hacia el control por reacción química o b) que la difusión interna en la partícula (poro) sucede a través de las etapas de difusión en el macroporo y en el microporo.

- v) El estudio del control de la difusión interna según la ecuación de W&M en base a la cinética del níquel no ha sido determinante de cara a relacionar estos resultados con el modelo de pseudo-segundo orden, si bien es cierto que este modelo empírico se asocia en gran parte de los estudios a control de la velocidad de reacción.

En base a estas conclusiones, a continuación, se detallan las ecuaciones que constituyen el modelo matemático de adsorción del níquel con la resina quelante Puromet™ MTS9600 en lecho fijo, considerando en el mismo:

- a) El término de dispersión en el balance de materia del modelo matemático dado que se ha trabajado a caudales bajos (Re bajos, rango de operación del fabricante y ajuste a tiempos de residencia).
- b) La etapa controlante es la velocidad de reacción desarrollada en base al equilibrio de la isoterma de Freundlich.

El set de ecuaciones del sistema Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600 compuesto de un lecho fijo, referidas a volumen de lecho, y un tanque de mezcla perfecta a la salida (Figura 5.3) se describen a continuación. A su vez en la Figura 5.16 se muestran las etapas relativas a la transferencia de materia y reacción química consideradas en el modelo de adsorción con resinas quelantes del níquel.

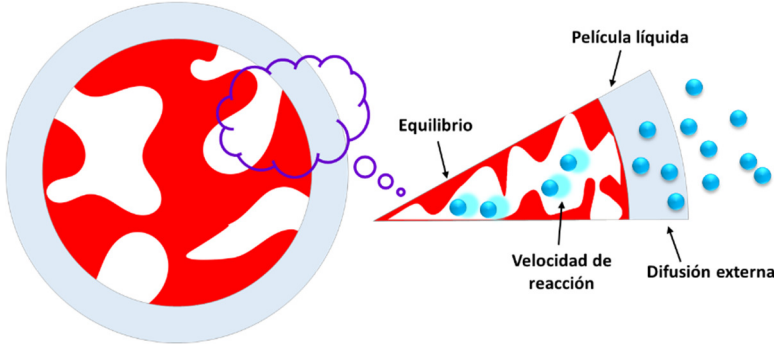


Figura 5.16. Etapas del modelo matemático del sistema Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600.

Lecho fijo

Balance de materia al lecho fijo:

$$\varepsilon_B \frac{\partial C}{\partial t} + (\rho_P(1 - \varepsilon_B) + \rho_F \varepsilon_B) 10^{-3} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} + v_F \frac{\partial C}{\partial z} - D_{ax} \varepsilon_B \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (5.44)$$

donde es el factor 10^{-3} se ha empleado para el ajuste de unidades, C es la concentración del está en $mg\ L^{-1}$, \bar{q} es la concentración media del adsorbato en el sólido ($mg\ kg_{resina\ seca}^{-1}$), v_F es la velocidad de entrada al lecho ($m\ h^{-1}$), D_{ax} es el coeficiente de dispersión axial ($m^2\ h^{-1}$), siendo las condiciones iniciales y de contorno,

$$\bar{q} = 0, \quad C = 0 \quad \text{para} \quad t = 0 \quad (5.45)$$

$$C = C_{in} \quad \text{para} \quad z = 0 \quad (5.46)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \text{para} \quad z = L \quad (5.47)$$

Difusión en la película líquida:

$$(\rho_P(1 - \varepsilon_B) + \rho_F \varepsilon_B) 10^{-3} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_L A_P (C - C_{eq}) \quad (5.48)$$

donde el factor 10^{-3} se ha empleado para el ajuste de unidades, ρ_P es la densidad de la partícula ($kg\ m^3$), ρ_F es la densidad del fluido ($kg\ m^3$), k_L el coeficiente de transferencia de materia en la película líquida ($m\ s^{-1}$), A_P el área

superficial externa por unidad de volumen de la partícula ($\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$) y C_{eq} la concentración del adsorbato en equilibrio con el sólido, siendo la condición inicial,

$$\bar{q}=0 \text{ para } t=0 \quad (5.49)$$

Reacción química:

$$(\rho_B(1 - \varepsilon_B) + \rho_F \varepsilon_B) 10^{-3} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_d C_{\text{eq}}^{\frac{1}{n}} - k_i \bar{q} \quad (5.50)$$

$$K_F = \frac{k_d}{k_i} \quad (5.51)$$

donde el factor 10^{-3} se ha empleado para el ajuste de unidades, k_d es la velocidad de reacción directa ($\text{mg L}^{-1(n-1)/n} \text{ h}^{-1}$) y k_i la velocidad de reacción inversa ($\text{kg resina seca L}^{-1} \text{ h}^{-1}$), n y K_F el parámetro y la constante de la ecuación de Freundlich ($\text{mg kg}_{\text{resina seca}}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$), siendo la condición inicial,

$$\bar{q} = 0 \text{ para } t = 0 \text{ y } \bar{q} = q_{\text{eq}} \text{ para } t = t \quad (5.52)$$

Los valores de D_{ax} , A_p , k_L , D_m se calculan empleando las ecuaciones 5.35-5.39 descritas en el modelo matemático para el cobre. El balance de materia al tanque de acumulación a la salida de la columna viene descrito por las ecuaciones 5.41-5.43.

Las ecuaciones, condiciones de contorno y parámetros (5.35-5.39), (5.41-5.52) constituyen el modelo matemático propuesto para la descripción del proceso de adsorción del níquel con la resina quelante Puromet™ MTS9600. Se trata de un conjunto de ecuaciones de tipo diferencial y algebraico que se han resuelto de forma simultánea empleando el software de simulación comercial Aspen Custom Modeler (Aspen Technology). Al aplicar el modelo matemático propuesto al caso de estudio, se genera un sistema de 5 ecuaciones diferenciales, 8 ecuaciones algebraicas, 4 variables, 5 parámetros y 1 incógnita a estimar. En la Tabla 5.4 se muestra un resumen de los

parámetros y variables que componen el modelo matemático del sistema Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo.

Tabla 5.4. Modelado matemático empleado para describir el sistema Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo: ecuaciones, parámetros e incógnitas.

Ecuaciones diferenciales	
Balance de materia al lecho	$\varepsilon_B \frac{\partial C}{\partial t} + (\rho_P(1 - \varepsilon_B) + \rho_F \varepsilon_B) 10^{-3} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} + v_F \frac{\partial C}{\partial z} - D_{ax} \varepsilon_B \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0$ $\bar{q} = 0, \quad C = 0 \quad \text{para } t = 0$ $C = C_{in} \quad \text{para } z = 0$ $\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \text{para } z = L$
Difusión en la película líquida	$(\rho_P(1 - \varepsilon_B) + \rho_F \varepsilon_B) 10^{-3} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_L A_P (C - C_{eq})$ $\bar{q} = 0 \quad \text{para } t = 0$
Reacción química	$(\rho_P(1 - \varepsilon_B) + \rho_F \varepsilon_B) 10^{-3} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_d C_{eq}^{\frac{1}{n}} - k_i \bar{q}$ $K_F = \frac{k_d}{k_i}$ $\bar{q} = 0 \quad \text{para } t = 0 \quad \text{y } \bar{q} = q_{eq} \quad \text{para } t = t$
Balances de materia en el tanque de mezcla perfecta	$Q C_{in}^T = \frac{d(V^T C^T)}{dt} = \frac{dV^T}{dt} C^T + \frac{dC^T}{dt} V^T$ $\frac{dV^T}{dt} = Q$ $C_{out} \quad (\text{para } t = t \text{ y } z = L) = C_{in}^T \quad \text{para } t = 0$
Ecuaciones algebraicas	
Coefficiente de dispersión axial	$D_{ax} = \frac{1,8 v_F d_p}{\varepsilon_B}$
A_p el área superficial externa	$A_P = \frac{6}{d_p}$
Coefficiente de transferencia de materia en la película líquida	$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon_B} Re^{1/3} Sc^{1/3}$ $Re = \frac{\rho_F v_F d_p}{\mu} \quad Sch = \frac{\mu}{\rho_F D_m} \quad Sh = \frac{k_L}{d_p D_m}$
Coefficiente de difusión molecular	$D_m = \frac{3,595 \times 10^{-14} T}{\mu M^{0,53}}$

Tabla 5.4. Modelado matemático empleado para describir el sistema Ni^{+2} /PurometTM MTS9600 en lecho fijo: ecuaciones, parámetros e incógnitas (continuación).

Variables y parámetros	
Variables	C, \bar{q}, C_{eq}, V
Variables iniciales	$C_{in}, C_{in}^T, \bar{q} (t=0)$
Parámetros	$v_F, \rho_p, d_p, \epsilon_B, \rho_F, \mu, T, M, n, K_F, Q$
Parámetros a calcular	$D_{ax}, A_p, k_L, D_m, k_i$
Parámetro a estimar	k_d

Los valores de los parámetros empleados en la resolución del modelo matemático descritos en la Tabla 5.4, se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Parámetros empleados en el modelado matemático del sistema Ni^{+2} /PurometTM MTS9600 en lecho fijo

Parámetro	Valor
Radio interno de la columna (m)	$1,50 \times 10^{-2}$
Longitud de la columna (m)	$1,90 \times 10^{-1}$
Velocidad del fluido ($m\ h^{-1}$), v_F^*	$4,53 \times 10^{-1}$
Densidad partícula ($Kg\ m^{-3}$), ρ_p	745
Diámetro de partícula (m), d_p	$7,13 \times 10^{-8}$
Porosidad lecho (adim), ϵ_B	0,5
Densidad del fluido ($Kg\ m^{-3}$), ρ_f	1.100
Viscosidad del fluido ($Kg\ m^{-1}\ h^{-1}$), μ	3,6
Temperatura, K	293
Peso molecular ($g\ mol^{-1}$), M	58,7
Capacidad de adsorción máxima del sólido ($mg\ kg_{resina\ seca}^{-1}$), q_m	2,29
Constante de la ecuación de Freundlich, $K_F (mg\ kg_{resina\ seca}^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n}$	640
Caudal ($m^3\ h^{-1}$), Q	$3,40 \times 10^{-1}$

El cálculo del coeficiente de la velocidad de reacción directa se realiza mediante estimación paramétrica empleando el modelo matemático de la Tabla 5.5, los datos de los parámetros de las Tabla 5.6 y los resultados de los experimentos de adsorción del níquel mediante la resina quelante Puromet™ MTS9600 en lecho fijo, EXP1 y EXP2. El parámetro a determinar se estima a través de la herramienta de simulación paramétrica del software Aspen Custom Modeler (ACM), utilizando como criterio de ajuste la mínima desviación estándar de los datos experimentales frente a los datos simulados. Las curvas de ruptura del sistema Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600 se muestra en las Figuras 5.17 y 5.18.

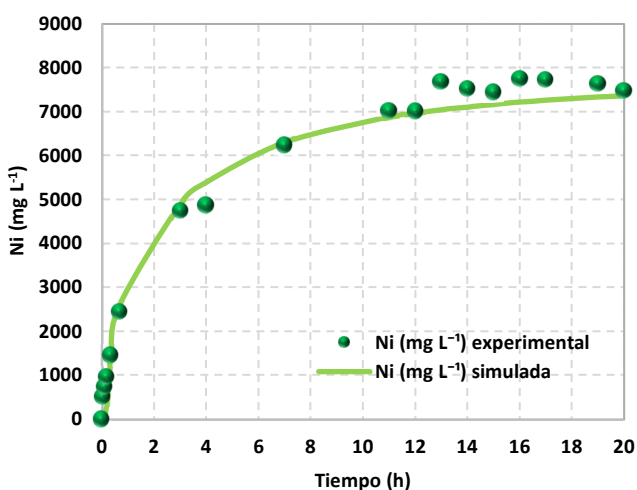


Figura 5.17. Curva de ruptura experimental y simulada del sistema Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo para el experimento EXP1.

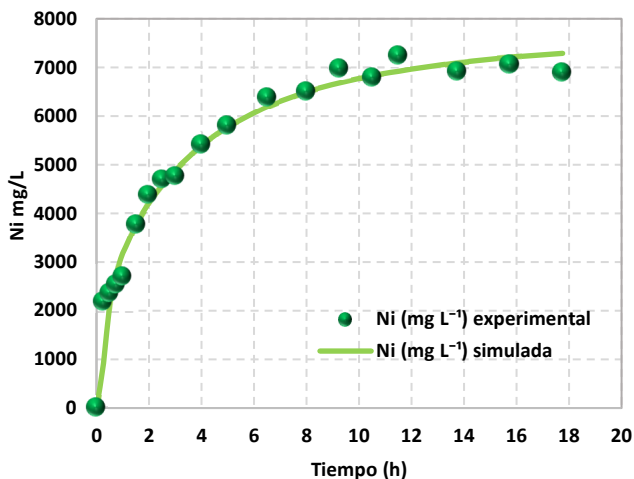


Figura 5.18. Curva de ruptura experimental y simulada del sistema Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo para el experimento EXP2.

Como se observa en las Figuras 5.17 y 5.18, el ajuste entre los datos experimentales y simulados (línea continua) para ambos experimentos es muy satisfactorio. Del modelado matemático para este sistema se obtuvieron los valores de $k_L=5,73 \times 10^{-2} \text{ m h}^{-1}$, $D_{ax}=1,23 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ y $D_m=4,38 \times 10^{-6} \text{ m h}^{-1}$. Como se puede observar estos valores son muy similares a los obtenidos para el sistema Cu^{+2} /Puromet™ MTS9600, lo cual tiene todo el sentido teniendo en cuenta que se trata del mismo sistema y con las mismas características fluidodinámicas. Finalmente, y como consecuencia de la estimación paramétrica tras el ajuste de los datos experimentales a los datos simulados se obtiene un valor de parámetro estimado para la constante de velocidad de reacción directa de $k_d=3,34 \times 10^2 ((\text{mg L}^{-1})^{(n-1)/n} \text{ h}^{-1})$, por lo tanto la velocidad de reacción indirecta, $k_i=1,9 (\text{kg}_{\text{resina seca}} \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1})$, es decir, se trata de un equilibrio desplazado hacia la velocidad de adsorción del compuesto, como así se ha observado a lo largo de los resultados experimentales observados en el Capítulo 3.

Finalmente, la Figura 5.19 muestra los gráficos de paridad obtenidos para ambos experimentos para un error relativo porcentual del 15,0%, observándose que el 93,0% de los datos simulados para ambos experimentos se encuentran en el intervalo de $[\text{Níquel}]_{\text{sim}} \pm 15\% [\text{Níquel}]_{\text{exp}}$. Con los resultados obtenidos se considera que el modelo matemático planteado describe el proceso de adsorción de níquel con la resina quelante Puromet™ MTS9600 en lecho fijo.

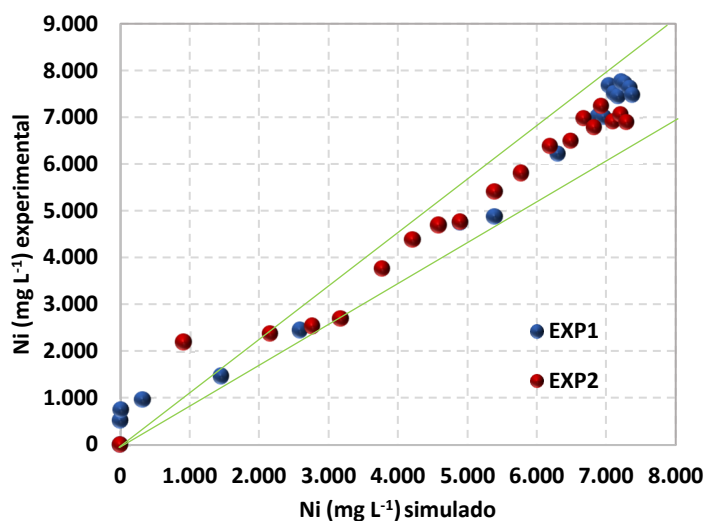


Figura 5.19. Gráficos de paridad del sistema Ni^{+2} /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo para los experimentos EXP1 y EXP2 asumiendo un error del $\pm 15\%$.

5.4. Economía circular en el tratamiento de ácidos agotados mediante resinas quelantes para la recuperación selectiva de níquel y cobre

Esta Tesis Doctoral nace con el objetivo de desarrollar un proceso sostenible para el tratamiento de ácidos agotados procedentes de residuos líquidos industriales bajo los principios de Economía Circular.

Tal y como se ha mencionado en el Capítulo 1 los residuos industriales, especialmente aquellos con alto contenido metálico, son susceptibles de ser gestionados desde el punto de vista de la Economía Circular, convirtiéndose así en fuentes secundarias de materias primas (Laso *et al.*, 2018; Margallo *et al.*, 2019a y 2019b). En este contexto, se ha seleccionado como caso de estudio de esta Tesis Doctoral un efluente industrial ácido con alto contenido metálico suministrado por un gestor de residuos autorizado. Las principales características de este residuo líquido son una acidez elevada, entorno a un de pH 0,8 y un contenido de hierro, níquel y cobre, de aproximadamente 20,0 g L⁻¹, 9,0 g L⁻¹ y 3,0 g L⁻¹, respectivamente, ambos parámetros, pH y concentración, muy superiores a los límites de vertido establecidos por la legislación vigente, lo que supone que sea catalogado como residuo peligroso sobre el que actualmente se están aplicando modelos de economía lineal, lo que da lugar a que se produzca un aumento de la demanda de materias primas y a una elevada generación de residuos.

La gestión convencional de este tipo de efluentes ácidos con alto contenido metálico se lleva a cabo mediante tratamientos convencionales que presentan ciertas limitaciones tales como la falta de selectividad, bajos niveles de eficiencia para alcanzar los límites legales de vertido, generación de residuos, etc (García, *et al.*, 2013; Ulloa *et al.*, 2020a y 2020b). Es por ello, que en esta Tesis Doctoral se desarrolla una metodología eficaz basada en la aplicación de la tecnología de adsorción mediante el uso de resinas quelantes, de cara a la mejora del perfil ambiental del residuo objeto de estudio mediante la disminución de su contenido metálico permitiendo al mismo tiempo, la recuperación selectiva de níquel y cobre para su posterior reutilización, tal y como promueve la Economía Circular.

La Figura 5.20 muestra el proceso de tratamiento propuesto en esta Tesis Doctoral basado en el empleo de la tecnología de adsorción con resinas

quelantes para la gestión de ácidos agotados, de forma que se podría llegar a alcanzar un modelo económico y productivo capaz de valorizar los metales recuperados. En la etapa de adsorción se recuperaron del efluente industrial prácticamente el 100% de níquel y cobre presentes en la disolución, eliminando así el carácter de residuo peligroso del efluente industrial en cuestión. Posteriormente, gracias a la etapa de desorción, se obtuvieron dos corrientes de níquel y cobre de alta pureza, $R_{Ni/Cu}=0,95$ y $R_{Cu/Ni}=0,98$, respectivamente. Para cerrar completamente el círculo de la Economía Circular, en esta Tesis Doctoral se propone una etapa final de electrodeposición (Carrillo-Abad, *et al.*, 2015) donde los metales en disolución se transformarían en metales sólidos, haciendo posible su valorización.

La tecnología de resinas quelantes propuesta en esta Tesis Doctoral consigue que el efluente industrial, inicialmente considerado como residuo peligroso, no deje solamente de ser tratado como tal, sino que podría convertirse en una fuente potencial de materias primas para diferentes sectores industriales, reduciendo además el volumen de residuos generados como consecuencia del empleo de disoluciones ácidas en diferentes actividades industriales.

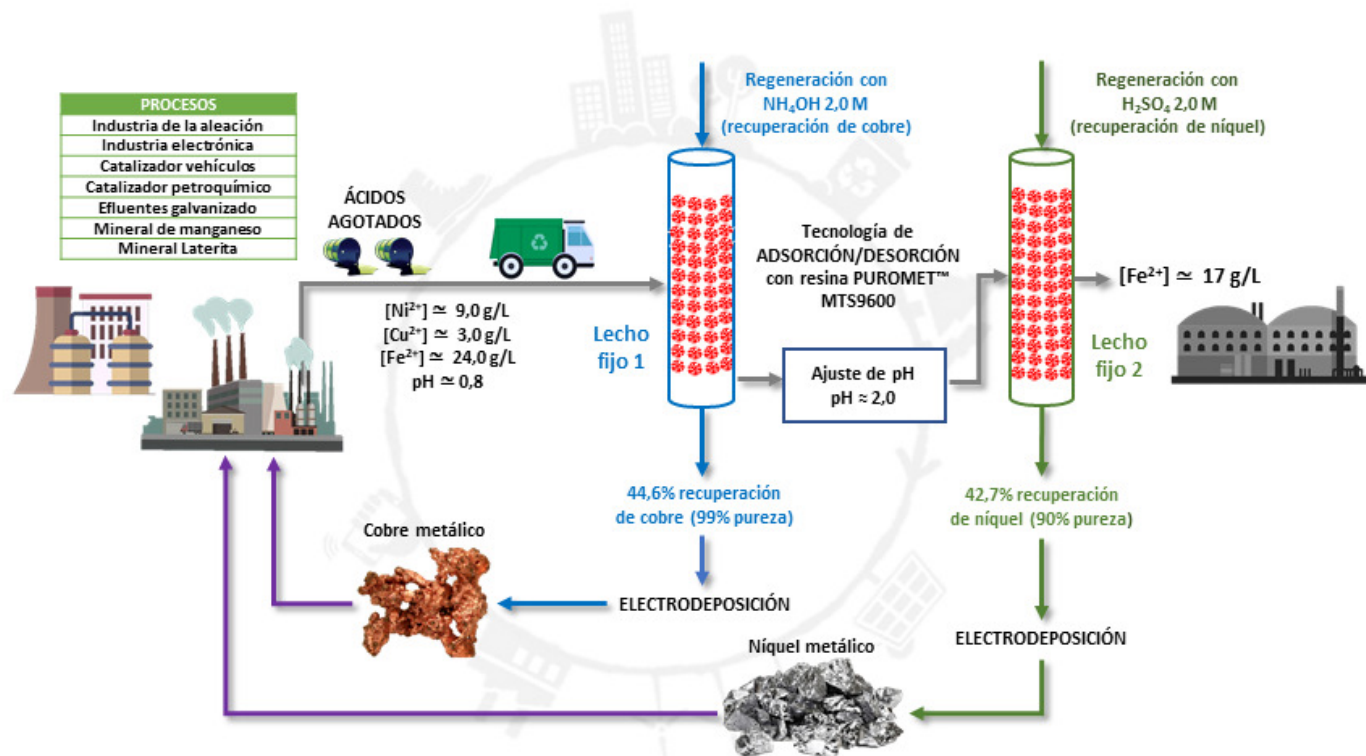


Figura 5.20. Hacia la economía circular en la gestión de ácidos agotados: recuperación de metales empleando resinas quelantes.

5.4. Bibliografía

Abuzaid, N. y Nakhla, G. (1997). Predictability of the homogeneous surface diffusion model for activated carbon adsorption kinetics; formulation of a new mathematical model. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 32(7), 1945-1961.

Arcos-Casarrubias, J., Cruz-Díaz, M., Cardoso-Martín, J., Vázquez-Arenas, J., Caballero-Domínguez, F. (2018). Chromium adsorption into a macroporous resin based on vinylpyridine – divinylbenzene copolymers: thermodynamics, kinetics, and process dynamic in a fixed bed column. *Adsorption*, 24, 105 – 120.

Arim, A., Neves, K., Quina, M., Gando-Ferrerira, L. (2018). Experimental and mathematical modelling of Cr(III) sorption in fixed-bed column using modified pine bark. *Journal of Cleaner Production*, 183, 272 – 281.

Ayoob, S., Gupta, A., Bhakat, P.B. (2007). Analysis of breakthrough developments and modeling of fixed bed adsorption system for As (V) removal from water by modified calcined bauxite (MCB). *Separation and Purification Technology*, 52(3), 430-438.

Borba, C., Santos, G., Silva, E. (2012). Mathematical modeling of a ternary Cu–Zn–Na ion exchange system in a fixed-bed column using Amberlite IR 120. *Chemical Engineering Journal*, 189–190, 49–56.

Burkerta, C., Barbosa, G., Mazutti, M., Maugeri, F. (2011). Mathematical modeling and experimental breakthrough curves of cephalosporin C adsorption in a fixed-bed column. *Process Biochemistry*, 46, 1270–1277.

Camargo, C., Resende, N., Oliveira, A., Salim, V., Tavares, F. (2014). Investigation of adsorption-enhanced reaction process of mercury removal from simulated natural gas by mathematical modeling. *Fuel*, 129, 129–137.

Carrillo-Abad, J., García-Gabaldon, M., Ortiz-Gandara, I., Bringas, E., Urtiaga, A., Ortiz, I., Perez-Herranz, V. (2015). Selective recovery of zinc from spent pickling baths by the combination of membrane-based solvent extraction and electrowinning technologies. *Separation and Purification Technology*, 151, 232 – 242.

Chern, J. y Chien, Y. (2002). Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves. *Water Research*, 36(3), 647-655.

Clark, R. (1987). Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems. *Environmental Science & Technology*, 21(6), 573-580.

Davila-Guzman, N., Cerino-Córdova, F., Soto-Regalado, E., Loredó-Canciano, M., Loredó-Medrano, J., García-Reyes, R. (2016). A mass transfer model for the fixed-bed adsorption of feluric acid onto a polymeric resin: axial dispersion and intraparticle diffusion. *Environmental Technology*, 37(15), 1914 – 1922.

Fallah, N. y Taghizadeh, M. (2020). Continuous fixed-bed adsorption of Mo (VI) from aqueous solutions by Mo (VI)-IIP: Breakthrough curves analysis and mathematical modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8:104079.

Fang, D., Zhuang, X., Huang, L., Zhanga, Q., Shen, Q., Jiang, L., Xu, X., Ji, F. (2020). Developing the new kinetics model based on the adsorption process: From fitting to comparison and prediction. *Science of the Total Environment*, 725: 138490.

Fontão, N., Hackbarth, F., Mayer, D., Mazur, L., Souza, A., Vilar, V., Souza, M. (2020). A step forward on mathematical modeling of barium removal from aqueous solutions using seaweeds as natural cation exchangers: Batch and fixed-bed Systems. *Chemical Engineering Journal*, 401: 126019.

García, V., Margallo, M., Aldaco, R., Urtiaga, A., Irabien, A. (2013). Environmental Sustainability Assessment of an Innovative Cr(III) Passivation Process. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(5), 481 – 487.

Glueckauf E. (1955). Theory of chromatography. Pt. 10: Formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography. *Transactions of the Faraday Society*, 51, 1540–1551.

Hamdaoui, O. (2009). Removal of copper (II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling. *Journal of Hazardous Materials* 161, 737–746.

Han, R., Ding, D., Xu, Y., Zou, W., Wang, Y., Li, Y., Zou, L. (2008). Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresource Technology*, 99(8):2938-2946.

Helfferich, F.G y Klein, G. (1970) Multicomponent Chromatography; Theory of Interference. Gidding, J. y Keller, R. (editores) Marcel Dekker: New York.

Ipek, I., Kabay, N., Yüksel, M. (2013). Modeling of fixed bed column studies for removal of boron from geothermal water by selective chelating ion exchange resins. *Desalination* 310, 151–157.

Jarvie, M., Hand, D., Bhuvendralingam, S., Crittenden, J., Hokanson, D. (2005). Simulating the performance of fixed-bed granular activated carbon

adsorbers: Removal of synthetic organic chemicals in the presence of background organic matter. *Water Research*, 39, 2407–2421.

Kabay, N., Demircioglu, M., Ekinçi, H., Yuksel, M., Saglam, M., Akcay, M., Streat, M. (1998). Removal of metal pollutants (Cd(II) and Cr(III)) from phosphoric acid solutions by chelating resins containing phosphonic or diphosphonic groups. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 2541–2547.

Ko, D., Porter, J., McKay, G. (2001). Film-pore diffusion model for the fixed-bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char. *Water Research*, 35(16), 3876–3886.

Laso, J., García-Herrero, I., Margallo, M., Vázquez-Rowe, I., Fullana, P., Bala, A., Gazulla, C., Irabien, A., Aldaco, R. (2018). Finding an economical and environmental balance in value chains based on circular economy thinking: An ecoefficiency methodology applied to the fish canning industry. *Resources, Conservation and Recycling*, 133, 428 – 437.

Lee, H., I., Kuan, Y., Chern, J. (2008). Prediction of ion-exchange column breakthrough curves by constant-pattern wave approach. *Journal of Hazardous Materials* 152, 241–249.

Levenspiel, O. (2009). *Ingeniería de las reacciones químicas*. Editorial Reverté: Barcelona.

Lin, X., Huang, Q., Qi, G., Shi, S., Xiong, L., Huang, C., Chen, X., Li, H., Chen, X. (2017). Estimation of fixed-bed column parameters and mathematical modeling of breakthrough behaviors for adsorption of levulinic acid from aqueous solution using SY-01 resin. *Separation and Purification Technology*, 147, 222 – 231.

Loureiro, J., Costa, C., Rodriguez, A. (1989). Recovery of copper, zinc and lead from liquid streams by chelating ion exchange resins. *Chemical Engineering Science*, 43(5), 1115 – 1123.

Ma, A., Abushaikhac, A., Allend, S., McKay, G. (2019). Ion exchange homogeneous surface diffusion modelling by binary site resin for the removal of nickel ions from wastewater in fixed beds. *Chemical Engineering Journal*, 358, 1–10.

Ma, A., Barford, P., McKay, G. (2014) Application of the BDST model for nickel removal from effluents by ion exchange. *Desalination and Water Treatment*, 52(40-42) 7866-7877.

Margallo, M., Dominguez-Ramos, A., Aldaco, R. (2019a). Incorporating life cycle assessment and ecodesign tools for green chemical engineering: A case study of competences and learning outcomes assessment. *Education for Chemical Engineers*. 26, 89 – 96.

Margallo, M., Ziegler-Rodriguez, K., Vázquez-Rowe, I., Aldaco, R., Irabien, A., Kahhat, R. (2019b). Enhancing waste management strategies in Latin America under a holistic environmental assessment perspective: A review for policy support. *Science of The Total Environment*. 689, 1255 – 1275.

Maucci, E., Briens, C., Martinuzzi, R., Wild, G. (2001). Modeling of transient particle–liquid mass transfer in liquid and liquid–solid systems. *Chemical Engineering Science*, 56, 4555–4570.

Neretnieks, I. (1976). Adsorption in finite bath and countercurrent flow with systems having a concentration dependant coefficient of diffusion. *Chemical Engineering Science*, 31(6), 465-471.

Ortiz, A., Fernández-Olmo, I., Urtiaga, A., Ortiz, I. (2009). Modeling of iron removal from spent passivation baths by ion exchange in fixed-bed operation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 20(48), 7448–7452.

Ostroski, I., Borba, C., Silva, E., Arroyo, P., Guirardello, R., Barros, M. (2011). Mass transfer mechanism of ion exchange in fixed bed columns. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, 375–382

Peel, R., Benedek, A., Crowe, C. (1981). A branched pore kinetic model for activated carbon adsorption. *AIChE Journal*, 27(1), 26-32.

Rivero, M. J.; Primo, O.; Ortiz, I. (2004). Modelling of Cr(VI) removal from polluted groundwaters by ion exchange. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 79, 822–829.

Shafeeyan, M., Wan Daud, W., Shamiri, A. (2014) A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. *Chemical Engineering Research and Design* 9 (2)961–988.

Siahpoosh, M., Fatemi, S., Vatani, A. (2009). Mathematical modeling of single and multi-component adsorption fixed beds to rigorously predict the mass transfer zone and breakthrough curves. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 28, 25–44.

Tare, V., Karra, B., Hass, C. (1984). Kinetics of metal removal by chelating resin from a complex synthetic wastewater. *Water Air Soil Pollution*, 22, 429–439.

Tien, C. (1994). Adsorption Calculations and Modeling. Butterworth-Heinemann: Boston.

Ulloa, L., Bringas, E., San-Román, M.F. (2020a). Simultaneous separation of nickel and copper from sulfuric acid. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 95(7), pp 1906 - 1914

Ulloa, L., Martínez-Mincheró, M., Bringas, E., Cobo, A., San-Román, M.F. (2020b). Split regeneration of chelating resins for the selective recovery of nickel and copper. *Separation and Purification Technology*. 253, 117516.

Virolainen, S., Holopainen, O., Maliarik, M., Sainio, T. (2019). Ion exchange purification of a silver nitrate electrolyte. *Minerals Engineering*, 132, 175–182.

Wang, J. y Goa, X. (2020). Review Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390: 122156.

Wang, Y., Hu, H., Qiu, X. (2019). Fixed-bed column study for deep removal of copper (II) from simulated cobalt electrolyte using polystyrene-supported 2-aminomethylpyridine chelating resin. *Journal of Central South University* 26, 1374–1384.

Wang, Y., Lin, S., Juang, R., (2003). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 102(2-3), 291-302.

Wilson, E. y Geankoplis, J. (1966). Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 9–14.

Wolborska, A. y Pustelnik, P. (1996). A simplified method for determination of the break-through time of an adsorbent layer. *Water Research*, 30(11), 2643-2650.

Worch, E. (2008). Fixed-bed adsorption in drinking water treatment: a critical review on models and parameter estimation. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, 57(3), 171 – 183.

Worch, E. (2012). *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*. Walter de Gruyter: Berlin, Boston.

Xu, Z., Cai, J., Pan, B. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)*, 14(3): 155 – 176.

Yan, G., Viraraghavan, T., Chen, M. (2001). A new model for heavy metal removal in a biosorption column. *Adsorption Science & Technology*, 19(1):25-43.

Yoon, Y. y James, H. (1984). Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *The American Industrial Hygiene Association Journal*, 45(8), 509-516.

Yun, J., Yao, S., Lin, D., Lu, M., Zhao, W. (2004). Modeling axial distributions of adsorbent particle size and local voidage in expanded bed. *Chemical Engineering Science*, 59(2), 449-457.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO



“Todavía quedan misterios del universo que permanecen ocultos y que esperan ser descubiertos en un futuro por intrépidos científicos”

Vera Rubi. Astrónoma

Capítulo 6

6.1. Conclusiones

La Tesis Doctoral presentada a lo largo de este documento tiene como objetivo el estudio de la recuperación selectiva de los metales níquel y cobre presentes en un efluente industrial ácido con alto contenido metálico, catalogado como residuo peligroso, mediante un proceso de adsorción/desorción con resinas quelantes. La gestión de este tipo de efluentes se lleva a cabo normalmente mediante tratamientos convencionales como son la precipitación química y la coagulación – floculación. Estos tratamientos presentan ciertas limitaciones tales como la falta de selectividad o bajos niveles de eficiencia para alcanzar los límites legales de vertido, generación de residuos, etc; por lo tanto, resulta necesario desarrollar nuevas tecnologías para salvar las limitaciones mencionadas anteriormente con la idea de recuperar los metales valorizables para su posterior uso, dentro todo ello del contexto de la Economía Circular. Partiendo del enfoque del problema planteado en esta Tesis Doctoral, a lo largo del desarrollo de este estudio se han abordado las siguientes tareas:

Definición del sistema de separación y recuperación selectiva de níquel y cobre mediante resinas quelantes (sistema Ni^{2+}/Cu^{2+} /Puromet™ MTS9600)

El objetivo de esta tarea ha sido evaluar la eficacia de la tecnología de adsorción utilizando dos resinas quelantes comerciales con el fin de llevar a cabo la separación selectiva de níquel y cobre contenidos en un residuo

líquido industrial procedente de la gestión de baños ácidos agotados. Las resinas quelantes seleccionadas tras una amplia revisión bibliográfica, son las resinas Purolite® S930Plus y Puromet™ MTS9600 (Purolite). La resina Purolite® S930Plus contiene el grupo iminodiacetato formado por dos grupos acetato y un grupo amino y la resina Puromet™ MTS9600 contiene el grupo bispicolilamina formado por tres nitrógenos, dos piridínicos y uno alifático, lo que les permite formar enlaces quelantes muy estables y con gran afinidad en condiciones de pH ácido.

Del análisis de viabilidad realizado a un pH=2,0, valor próximo al pH del residuo líquido a tratar y que garantiza que los nitrógenos y los grupos acetato se encuentren desprotonados, se concluye que:

- La resina Purolite® S930Plus –previamente protonada para evitar la precipitación del hierro cuando se encuentra en forma sodio– muestra un elevado porcentaje de adsorción de cobre, próximo al 100%, siendo la adsorción del níquel del 40,0 % y la de hierro de un 37,0 %.
- La resina Puromet™ MTS9600 muestra unos porcentajes de eliminación de 99,0%, 80% y 10% para níquel, cobre y hierro respectivamente.

A la vista de estos resultados y teniendo en cuenta el objetivo de una separación selectiva, se selecciona la resina Puromet™ MTS9600 como mejor agente de separación, debido a sus altos porcentajes de adsorción tanto de níquel como de cobre y a su baja afinidad por el hierro.

Análisis de la etapa de adsorción selectiva en el sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600

• Desarrollo experimental y teórico del equilibrio de adsorción

Isoterma de adsorción

El primer punto de esta tarea se ha centrado en el estudio del equilibrio de adsorción. Para ello se han llevado a cabo una serie de experimentos de equilibrio en rotatorio empleando tanto disoluciones sintéticas monocomponente de níquel y cobre, como las aguas reales. Los experimentos con disoluciones sintéticas monocomponente aportan información sobre la influencia del medio en el equilibrio de adsorción mientras que los experimentos utilizando aguas reales permiten determinar el modelo de equilibrio capaz de describir el proceso de adsorción de los sistemas $\text{Ni}^{2+}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600 y $\text{Cu}^{2+}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600. Los resultados experimentales de equilibrio de níquel validan el modelo de isoterma de Freundlich y los resultados experimentales de equilibrio de cobre validan el modelo de isoterma de Langmuir. Los parámetros de ajuste se muestran en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Parámetros de los ajustes de los modelos de las isotermas de Freundlich (Ni^{2+}) y Langmuir (Cu^{2+}).

	Freundlich		
	K_F ($\text{mg Kg}_{\text{resina seca}}^{-1}$)	$1/n$ (-)	r^2
Ni^{2+} (residuo real)	645 ± 38	$4,36 \times 10^{-1} \pm 0,026$	0,95
	Langmuir		
	q_m ($\text{mg Kg}_{\text{resina seca}}^{-1}$)	K_L (L mg^{-1})	r^2
Cu^{2+} (residuo real)	48.309 ± 2657	$9,1 \times 10^{-2} \pm 5,0 \cdot 10^{-3}$	0,99

- *Desarrollo experimental y teórico de la cinética de adsorción*

Influencia de las variables de operación relación S/L y pH

El estudio cinético del proceso de adsorción $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}$ /Puromet™ MTS9600 se he llevado a cabo trabajando con las variables de operación, relación S/L entre adsorbente y adsorbato y pH inicial de trabajo.

Al emplear disoluciones sintéticas bicomponentes de níquel y cobre con las mismas concentraciones que tiene el residuo real, el porcentaje de eliminación para ambos metales es próximo al 100% y el equilibrio se alcanza a los 45 minutos en el caso del níquel y a los 5 minutos en el caso del cobre. Cuando se utiliza el efluente industrial se observan comportamientos diferentes para ambos metales ya que, por un lado, en el caso del níquel, su cinética se ve ralentizada al tardar aproximadamente una hora más en alcanzar el equilibrio y pasando a un porcentaje de adsorción próximo al 90%. Con todo esto se llega a la conclusión de que la matriz metálica del residuo real tiene influencia en el proceso de adsorción del níquel. No sucede lo mismo en el caso del cobre, donde tanto la cinética como el porcentaje final de adsorción se mantienen prácticamente iguales, lo que demuestra la afinidad que la resina Puromet™ MTS9600 tiene por los iones de cobre.

El estudio de la influencia del pH de operación de igual forma se realiza empleando las aguas reales procedentes de los baños ácidos agotados. La Tabla 6.2 recoge los porcentajes de adsorción de níquel y cobre alcanzados para cada una de las condiciones experimentales estudiadas.

Tal y como se observa en los resultados recogidos en la Tabla 6.2, tanto la cinética como la capacidad de adsorber níquel por parte de la resina Puromet™ MTS9600 mejoran cuando la relación S/L aumenta de 1/10 a 4/10 y/o cuando los valores de pH aumentan desde 0,8 hasta 2,0, encontrándose que los mejores resultados de adsorción se alcanzaron operando con un valor

de pH igual o superior a 2,0 y una relación S/L de 4/10. En el caso del cobre, la cinética y la capacidad de adsorción no se ven afectadas ni por la relación S/L ni por el pH.

Tabla 6.2. Porcentajes de eliminación de níquel y cobre obtenidos en los experimentos cinéticos de adsorción del sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600 para cada una de las condiciones experimentales estudiadas.

pH	S/L	Ni eliminado (%)	Cu eliminado (%)
2,0	1/10	25	95
	2/10	55	100
	3/10	80	100
	4/10	90	100
0,8	4/10	40	100
1,5		54	
2,0		90	
2,5		90	
3,0		90	

Modelado de la cinética de adsorción

El estudio del proceso de adsorción del sistema $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600 se completa realizando un ajuste de los resultados experimentales a los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden, por ser los más ampliamente utilizados en la bibliografía. Salvo excepciones puntuales en las que la relación S/L es muy baja, se puede concluir que los resultados cinéticos del níquel se ajustan a un modelo de pseudo segundo orden con un coeficiente r^2 de 0,98, y que los resultados cinéticos del cobre se ajustan a un modelo de pseudo primer orden con un coeficiente r^2 de 0,99. Los ajustes obtenidos para cada metal y condición se encuentran resumidos en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Parámetros cinéticos de pseudo primer y segundo orden obtenidos de los experimentos cinéticos de adsorción del sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600.

Condiciones de operación	Pseudo segundo orden		Pseudo primer orden	
	$k_{s2,\text{Ni}}$ ($\text{kg min}^{-1} \text{mg}^{-1}$)	r^2	$k_{s1,\text{Cu}}$ (min^{-1})	r^2
S/L 1:10; pH 2,0	$5,72 \times 10^{-6}$	0,92	$2,91 \times 10^{-2}$	0,84
S/L 2:10; pH 2,0	$1,64 \times 10^{-6}$	0,94	0,12	0,86
S/L 3:10; pH 2,0	$2,41 \times 10^{-6}$	0,99	0,23	0,98
S/L 4:10; pH 2,0	$4,45 \times 10^{-6}$	0,99	0,37	0,98
pH 3,0; S/L 4:10	$3,84 \times 10^{-6}$	0,98	0,28	0,96
pH 2,5; S/L 4:10	$3,77 \times 10^{-6}$	0,98	0,30	0,97
pH 1,5; S/L 4:10	$6,57 \times 10^{-6}$	0,98	0,31	0,96
pH 0,8; S/L 4:10	$6,76 \times 10^{-6}$	0,94	0,34	0,93

Análisis de la contribución de la difusión interna/externa

Una vez ajustados el níquel y el cobre a los modelos empíricos de pseudo segundo y pseudo primer orden, respectivamente, se ha analizado el sentido físico que pueden aportar, -difusión externa, interna (poro) o reacción química, de cara al diseño y escalado de un proceso de adsorción. En la bibliografía se recoge de forma generalista que los modelos de pseudo primer orden tienen como etapa controlante del transporte de materia al control difusional, mientras que los modelos de pseudo segundo orden tiene como etapa controlante el transporte de materia. En esta Tesis Doctoral y como etapa previa de cara al modelado matemático del proceso de adsorción de níquel y cobre mediante resinas quelantes con el grupo bispicolilamina, se ha seleccionado el modelo de Boyd's para validar o no el control de la difusión externa (película líquida) y el modelo de Weber y Morris (W&M) para validar o no la influencia de la difusión interna (poros) en el proceso de adsorción $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600. El control de la velocidad de reacción se ha llevado a cabo dentro del capítulo del modelado matemático del sistema en

lecho fijo. Los resultados experimentales validan el modelo de Boyd's ($r^2 > 0,97$) para ambos iones metálicos, sin embargo, el modelo de adsorción propuesto por Weber y Morry (W\$M) no alcanza un buen ajuste, obteniéndose ($r^2 < 0,93$), lo que se interpreta suponiendo que la difusión interna en la partícula (poro) no es dominante dejando la opción abierta hacia el control por reacción química o la difusión interna en la partícula (poro) que puede suceder en dos etapas (difusión en el macroporo y difusión en el microporo).

Evaluación de la eficacia de la etapa de regeneración/recuperación del sistema $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}/\text{Puromet}^{\text{TM}}$ MTS9600

Una vez finalizado el estudio de adsorción en una segunda etapa se ha llevado a cabo el estudio de la desorción de los iones metálicos, níquel y cobre, retenidos en la resina, con el objetivo de seleccionar aquellas condiciones más adecuadas que maximicen los porcentajes de recuperación selectiva de ambos metales, así como la estabilidad de la resina a largo plazo. Para ello se ha evaluado la influencia del agente regenerante y su concentración, empleando disoluciones de H_2SO_4 (1,0 – 4,0 M) y NH_4OH (1,0 – 4,0 M), las relaciones S/L entre resina cargada y disolución regenerante y el orden de etapas de regeneración.

Desde el punto de vista de la regeneración de la resina se concluye que el H_2SO_4 es el mejor agente de regeneración para la elución de níquel, mientras que el cobre se eluye de manera más eficiente con disoluciones de NH_4OH . La regeneración con ácido sulfúrico utilizando una concentración de 2,0 M y una relación S/L de 1/1 ha alcanzado unos porcentajes de desorción del 42,8%, obteniéndose una disolución de ácido sulfúrico con una concentración de níquel en base molar de $8,0 \cdot 10^{-2}$ M (4.700 mg L^{-1}) y una pureza de 99,1%. La regeneración con hidróxido de amonio 2,0 M y relación S/L 1/1, después de la regeneración con ácido sulfúrico, mostró los mejores resultados para la

elución de cobre con porcentajes de desorción del 46,9%, obteniéndose una disolución de hidróxido de amonio con una concentración molar de cobre de $2,4 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ (1.500 mg L^{-1}) y una pureza del 97,6%. Cuando se invierte el orden de las etapas de regeneración, es decir, se comienza con hidróxido de amonio y se sigue por ácido sulfúrico, los resultados no son del todo satisfactorios de acuerdo con el objetivo de recuperar los metales adsorbidos por la resina de manera selectiva ya que los porcentajes molares de níquel y cobre han sido de un 73% y 27%, respectivamente.

Finalmente, se estudió el rendimiento de la resina regenerada mediante la repetición consecutiva de 10 ciclos de adsorción – desorción bajo las condiciones de operación seleccionadas. Se observó que la capacidad de adsorción del cobre no se vio afectada alcanzando unos porcentajes de adsorción de cerca del 99% mientras que la capacidad de adsorción de níquel disminuyó hasta valores próximos al 80%. La recuperación selectiva de los metales no se vio afectada por la reutilización de la resina ya que se siguió obteniendo una disolución en sulfúrico enriquecida en níquel ($R_{\text{Ni/Cu}} = 0,98$) y una disolución de hidróxido amónico enriquecida en cobre ($R_{\text{Cu/Ni}} = 0,95$).

Estudio de las etapas de adsorción y desorción del $\text{Ni}^{+2}/\text{Cu}^{+2}$ /Puromet™ MTS9600 en lecho fijo

• Evaluación experimental

En base a los resultados obtenidos en la etapa de adsorción, se han realizado experimentos con los ácidos agotados operando en un lecho fijo. Para ello se ha trabajado en serie con un tanque de mezcla perfecta destinado al ajuste de pH; una primera columna destinada a la eliminación de cobre sin ajuste de pH, y una segunda destinada a la eliminación de níquel con ajuste de $\text{pH}=2,0$. De los resultados obtenidos de estos experimentos se han obtenido las curvas de ruptura para ambos metales. En el caso del cobre, durante las dos primeras

horas de operación el lecho es capaz de eliminar más del 90% del cobre presente en la disolución ácida, alcanzándose un 80% de la concentración en la corriente de entrada tras 20 horas de operación lo cual supone 52 volúmenes de lecho tratados. En el caso del níquel, se observa que en las curvas de ruptura aparece un comportamiento asintótico, característico de cuando la resina se encuentra totalmente cargada, a partir de las 8 horas. El hecho de que la resina Puromet™ MTS9600 tarde 12 horas más en saturarse de cobre que de níquel apoya la evidencia de que esta resina quelante, aunque tiene una gran afinidad por el níquel, adsorbe preferentemente al cobre incluso en las condiciones de operación más desfavorables.

Posteriormente se evaluó el proceso de regeneración utilizando la metodología propuesta, regenerando la resina de la columna 1 con hidróxido de amonio 2,0 M para recuperar el cobre captado y la segunda columna con ácido sulfúrico 2,0 M para recuperar el níquel. De los resultados obtenidos se observa que el comportamiento en adsorción de la resina nueva y de la resina regenerada es muy similares. Por lo tanto, estos resultados confirman la eficacia de las etapas de regeneración, así como su capacidad para recuperar níquel y cobre de manera selectiva en disoluciones independientes.

- *Modelado matemático y validación experimental de la etapa de adsorción*

Finalmente se han planteado los modelos matemáticos para los sistemas, Ni^{2+} /Puromet™ MTS9600 y Cu^{2+} /Puromet™ MTS9600, asumiendo un sistema acoplado de lecho fijo y tanque de mezcla perfecta.

Sistema Cu^{2+} /Puromet™ MTS9600

Partiendo de las conclusiones obtenidas en los experimentos de adsorción de cobre, se ha planteado un modelo de adsorción considerando que i) el término de dispersión en el balance de materia del lecho fijo dado que se ha trabajado a caudales bajos y ii) como etapa controlante se ha considerado la

difusión en el poro (difusión interna) empleando para ello el modelo de difusión intrapartícula simplificado.

Como resultado de la estimación paramétrica realizada con el software Aspen Custom Modeler se ha obtenido el valor del coeficiente de difusión en la superficie del poro D_s $3,13 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$. El valor estimado para este parámetro se encuentra dentro del rango de valores de D_s encontrado en la bibliografía, validándose además los datos experimentales con un error relativo porcentual de un 15,0 % y un 73,0 % de los datos simulados dentro del intervalo $[\text{Cobre}]_{\text{sim}} \pm 15\%[\text{Cobre}]_{\text{exp}}$. Se concluye que el modelo matemático planteado con control difusional describe adecuadamente el proceso de adsorción de cobre con la resina quelante Puromet™ MTS9600.

Sistema Ni^{2+} /Puromet™ MTS9600

Al igual que en el caso del cobre, para plantear el modelo matemático se han tenido en cuenta las conclusiones obtenidas de los experimentos de adsorción asumiendo que i) el término de dispersión en el balance de materia del modelo matemático dado que se ha trabajado a caudales bajos y que ii) la etapa controlante es la velocidad de reacción desarrollada en base al equilibrio de la isoterma de Freundlich.

De la estimación paramétrica realizada con el software Aspen Custom Modeler se obtuvo en este caso el coeficiente de la velocidad de reacción directa k_d $3,34 \cdot 10^2 ((\text{mg L}^{-1})^{(n-1)/n} \text{ h}^{-1})$, quedando la velocidad de reacción indirecta k_i $1,9 \text{ kg}_{\text{resina seca}} \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$, validándose los datos experimentales con un error relativo porcentual del 15,0 % y un 93,0 % de los datos simulados dentro del intervalo de $[\text{Níquel}]_{\text{sim}} \pm 15\%[\text{Níquel}]_{\text{exp}}$. Se concluye que el modelo matemático planteado con control de la velocidad de reacción describe de manera satisfactoria el proceso de adsorción de níquel con la resina quelante Puromet™ MTS9600.

6.2. Trabajo futuro

Esta Tesis Doctoral tiene como objetivo principal contribuir al desarrollo de la tecnología de adsorción mediante resinas quelantes de cara a recuperar selectivamente níquel y cobre de metales pesados presentes en efluentes ácidos industriales, todo ello dentro del marco de los principios de Economía Circular. A pesar de los logros alcanzados en esta Tesis Doctoral, existen una serie de metas pendientes de satisfacer para poder desarrollar e implementar plenamente esta tecnología. Los principales retos que se plantean como trabajo futuro y que requieren grandes esfuerzos para demostrar la madurez del proceso integral de separación y recuperación selectiva de níquel y cobre procedentes de ácidos agotados, industriales de acuerdo con los principios de la Economía Circular son los siguientes:

- Estudio del modelado matemático del proceso de desorción en lecho fijo y su contribución en el diseño global del proceso de separación/recuperación.
- Estudio de las vías de recuperación de los metales presentes en las disoluciones de regeneración y su transformación en materias primas secundarias atractivas para su reutilización en procesos industriales.
- Evaluación, tanto desde un punto de vista medioambiental como económico, de la eficacia del proceso y las ventajas que el uso de un proceso de adsorción con resinas quelantes tiene frente a los tratamientos convencionales.
- Realización del escalado del proceso en columna y la evaluación de la implantación del proceso a escala de planta piloto para finalizar posteriormente con el escalado industrial.

ANEXOS

ANEXO I. NOMENCLATURA

A_i: Metal adsorbido por la resina quelante (%)

C_{i,o}: Concentración inicial del metal “i” en la fase acuosa (mg L⁻¹)

C_{i,f}: Concentración final del metal “i” en la fase acuosa (mg L⁻¹)

q_i: Cantidad de metal “i” adsorbido por unidad de masa de resina seca (mg_{metal} kg_{resina seca}⁻¹)

V_a: Volumen de alimentación (L)

m_a: Masa de resina seca empleada en la adsorción (kg).

D_i: Cantidad de metal adsorbido por la resina quelante (%).

C_{i,d}: Concentración final del metal “i” en la disolución de regeneración (mg L⁻¹)

V_d: Volumen de disolución de regeneración (L)

q_{i,f}: Cantidad de metal adsorbido por la resina en el equilibrio (mg_{metal} kg_{resina seca}⁻¹)

m_d: Masa de resina seca empleada en la desorción (kg)

R_{i,j}: Fracción molar del metal de interés “i” frente al metal considerado como impureza “j” (adimensional)

q_e: Cantidad de soluto adsorbido por el sólido en el equilibrio (mg_{metal} kg_{resina seca}⁻¹)

k_{Lang}: Constante de Langmuir (L mg⁻¹)

C_e: Concentración del soluto en el equilibrio (mg L⁻¹)

q_m: Capacidad máxima de adsorción del adsorbente (mg_{metal} kg_{resina seca}⁻¹)

k_F: Constante de Freundlich (L mg⁻¹)

C_e: Concentración de soluto en la fase líquida en el equilibrio (mg L⁻¹)

1/n: Intensidad de adsorción (adimensional)

k_{s1}: Coeficiente cinético del modelo de pseudo-primer orden (min⁻¹)

q(t): Masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en un instante t anterior al momento en el que se alcanza el equilibrio ($\text{mg}_{\text{metal}} \text{kg}_{\text{resina seca}}^{-1}$)

k_{s2}: Coeficiente cinético del modelo de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

k_B: Constante de Boyd's (min^{-1})

k_{W&M}: Constante de Boyd's. ($\text{mg kg}^{-1} \text{min}^{1/2}$)

ε_p: Porosidad de la partícula (adimensional)

k_d: Constante cinética directa ($(\text{mg L}^{-1})^{(n-1)/n} \text{h}^{-1}$)

k_i: Constante cinética indirecta de la velocidad de reacción química ($\text{kg}_{\text{resina seca}} \text{L}^{-1} \text{h}^{-1}$)

ρ_B: Densidad del lecho (kg m^{-3})

D_{ax}: Coeficiente de dispersión axial ($\text{m}^2 \text{h}^{-1}$)

v_F: Velocidad del fluido (m h^{-1})

ρ_p: Densidad de la partícula (kg m^{-3})

ρ_F: Densidad del fluido (kg m^{-3})

k_L: Coeficiente de transferencia de materia en la película líquida (m h^{-1})

A_p: Área superficial externa de la partícula ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$)

k_S: Coeficiente de transferencia de materia intrapartícula en la superficie del sólido (h^{-1})

d_p: Diametro de partícula (m)

μ: Viscosidad del fluido en ($\text{kg m}^{-1} \text{h}^{-1}$)

D_m: Coeficiente de difusión molecular (m h^{-1})

M: Peso molecular en (g mol^{-1})

T: Temperatura (K)

C_{in}^T : Concentración inicial en el tanque (mg L^{-1})

Q : Caudal ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)

V^T : Volumen del tanque (L)

ANEXO II. CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS

Publicaciones en Revistas Internacionales



Ulloa, L., Bringas, E., San-Román, M.F. 2020. Simultaneous separation of nickel and copper from sulfuric acid. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 95(7), pp 1906 - 1914



Ulloa, L., Martínez-Mincheró, M., Bringas, E., Cobo, A., San-Román, M.F. 2020. Split regeneration of chelating resins for the selective recovery of nickel and copper. *Separation and Purification Technology*. 253, 117516.

Contribuciones a congresos

Santander, España

19 -21 Junio 2019



Ulloa, L., Bringas, E., San Román, M.F.

"On the use of chelating resins to recover transitions metals from spent sulphuric acid solutions"

Tipo de participación: Comunicación oral

Brno, República Checa

8 – 13 Septiembre 2019



Martínez-Mincheró, M., Ulloa, L., Bringas, E., San Román, M. F., López-Higuera, J.M., Cobo, A.

"Copper and nickel elemental composition análisis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in metal recovery chelating resin"

Tipo de participación: Póster

Florescia, Italia

15 – 19 Septiembre 2019



Ulloa, L., Bringas, E., San Román, M.F.

“Selective recovery of nickel and copper from spent acids by chelating resins”

Tipo de participación: Póster

Lima, Perú (congreso online)

6 – 8 Julio 2020



Ulloa, L., Bringas, E., San Román, M.F.

“Recovery nickel and copper from industrial wastewater under the circular economy approach”

Tipo de participación: Presentación flash

Actividades de divulgación científica



Noche Europea de los Investigadores

Santander

Ediciones 2016, 2017, 2018 y 2019



Semana de la Ciencia

Santander

Ediciones 2017, 2018 y 2019

SOBRE LA AUTORA



Laura Ulloa nació en O Barco de Valdeorras (Ourense, España) el 27 de mayo de 1988. En 2014 obtuvo los títulos de Ingeniera Química e Ingeniera Técnica Industrial especialidad en Química Industrial por la Universidad de Cantabria.

En 2016 inició su trayectoria investigadora en el Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria, comenzando en 2017 sus estudios de doctorado en este mismo departamento bajo la supervisión de la Dra. M^a Fresnedo San Román y del Dr. Eugenio Bringas.

Durante su etapa como estudiante de doctorado ha participado en varias ediciones de *La Noche Europea de los Investigadores* y *La Semana de la Ciencia*, actividades de divulgación científica organizadas por la Universidad de Cantabria. Actualmente es co-autora de dos artículos científicos, así como de cuatro contribuciones a congresos internacionales.



El modelo económico lineal consistente en “coger – usar – tirar” ha alcanzado sus límites físicos debido principalmente al aumento de la demanda de materias primas y a la alta generación de residuos que lleva asociada. Ante este escenario, y con el objetivo de desarrollar procesos más sostenibles, la Unión Europea ha propuesto un modelo de Economía Circular donde el valor económico tanto de los productos, como de los materiales y recursos necesarios para su fabricación se mantiene durante todo el tiempo que sea posible y se minimiza la generación de residuos gracias al desarrollo de las estrategias de reducción y reciclaje. Los residuos industriales, especialmente aquellos con alto contenido metálico, son susceptibles de ser gestionados desde el punto de vista de la Economía Circular, convirtiéndose así en fuentes secundarias de materias primas.

En esta Tesis Doctoral se ha seleccionado un efluente industrial ácido con alto contenido metálico suministrado por un gestor de residuos autorizado. La gestión convencional de este tipo de efluentes ácidos presenta ciertas limitaciones tales como la falta de selectividad, bajos niveles de eficiencia para alcanzar los límites legales de vertido o la generación de residuos. El objetivo global de este trabajo es desarrollar una metodología eficaz basada en la aplicación de la tecnología de adsorción mediante el uso de resinas quelantes. Con esto se pretende mejorar el perfil ambiental del residuo objeto de estudio mediante la disminución de su contenido metálico permitiendo, al mismo tiempo, la recuperación selectiva de metales para su posterior reutilización tal y como promueve la Economía Circular.

